

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

J. C. MULLER

1^{re} THÈSE

Étude de l'Activité et de l'Empoisonnement d'un Catalyseur au Nickel

2^e THÈSE

Propositions données par la Faculté

soutenues le 130 AVR 1964 devant la Commission d'Examen

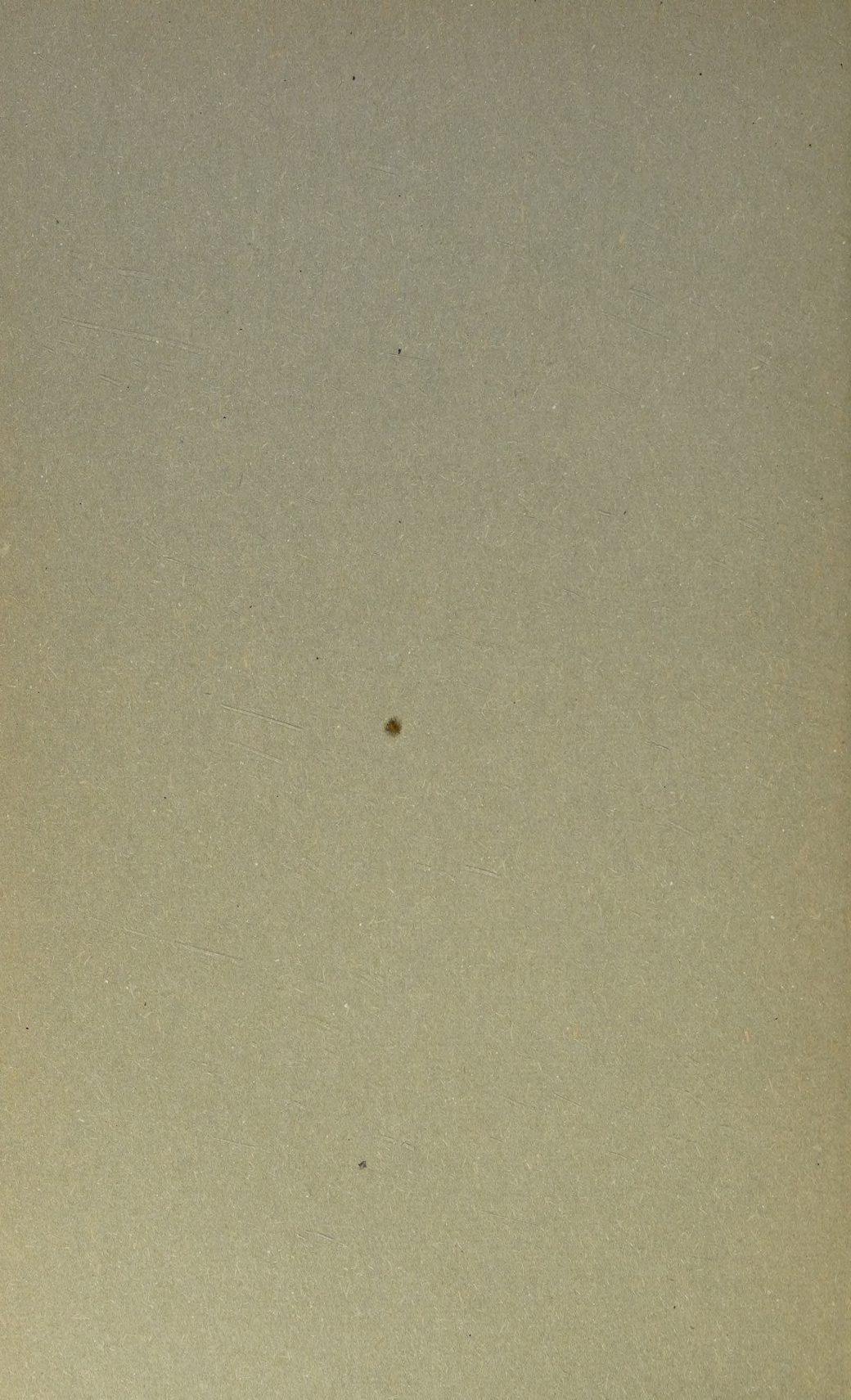
MM. J. BARRIOL, *Président*

M. LETORT

R. GIBERT

X. DUVAL

} *Examineurs*





Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

J. C. MULLER

1^{re} THÈSE

Étude de l'Activité et de l'Empoisonnement d'un Catalyseur au Nickel

2^e THÈSE

Propositions données par la Faculté

soutenues le

devant la Commission d'Examen

MM J. BARRIOL, *Président*

M. LETORT

R. GIBERT

X. DUVAL

} *Examineurs*

UNIVERSITE DE NANCY — FACULTE DES SCIENCES

Doyen : M. ROUBAULT

1^{er} Assesseur : M. AUBRY

2^e Assesseur : M. VEILLET

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT, DELSARTE, URION

Professeurs honoraires : MM. CROZE, RAYBAUD, LAFFITTE, LERAY, JOLY, LAPORTE, EICHHORN, CAPELLE, GODEMENT, DUBREIL, L. SCHWARTZ, DIEUDONNÉ, DE MALLEMANN, LONGCHAMBON, LETORT, DODE, GAUTHIER, GOUDET, OLMER, CORNUBERT, CHAPELLE, GUÉRIN, CHEVALLIER, WAHL.

Maîtres de Conférences honoraires : MM. RAUX, LIENHART, PIERRET.

Professeurs :

MM.		MM.	
URION	Chimie biologique.	SCHWARTZ	Exploit. minière.
DELSARTE	Analyse supérieure.	GAYET	Physiologie.
ROUBAULT	Géologie.	MANGENOT	Phytopathologie.
VEILLET	Biologie animale.	MALAPRADE	Chimie.
ECHEVIN	Botanique.	HADNI	Physique.
BARRIOL	Chimie théorique.	BONVALET	Mécanique physique.
BIZETTE	Physique.	M ^{me} ROIZEN	Physique.
GUILLIEN	Electronique.	KERN	Minéralogie.
GIBERT	Chimie physique.	BASTICK	Chimie.
LEGRAS	Mécanique rationnelle.	DUCHAUFOR	Pédologie.
BOLFA	Minéralogie.	NEEL	Chimie ind. organique.
NICLAUSE	Chimie.	GARNIER	Agronomie.
FAIVRE	Physique appliquée.	WEPPE	Minéralogie appliquée.
AUBRY	Chimie minérale.	BERNARD	Géologie appliquée.
DUVAL	Chimie.	CERF	M. M. P.
COPPENS	Radiogéologie.	CHAMPIER	Physique.
FRUHLING	Physique.	RÉGNIER	Physico-Chimie.
SUHNER	Physique expériment.	GAY	Chimie biologique.
HILLY	Géologie.	N...	Zoologie.
LE GOFF	Génie chimique.	N...	Calcul dif. et int.
CHAPON	Chimie biologique.	N...	Chimie organique.
HEROLD	Chimie industrielle.		

Maîtres de Conférences et Professeurs sans chaire :

MM.		MM.	
WERNER	Botanique.	FRENTZ	Biologie animale.
CONDÉ	Zoologie.	M ^{me} HERVÉ	Math. (propédeutique).
GOSSE	Génie chimique.	AUROUZE	Géologie.
ROCCI	Géologie.	MARI	Chimie I.S.I.N.
VUILLAUME	Psychophysiologique.	LAFON	Physique I.S.I.N.
PLAN	Mécanique physique.	FELDEN	Physique théor. nucl.
M ^{me} BASTICK	Chimie M.P.C. Epinal.	FLECHON	M.P.C. Epinal.
GUDEFIN	Physique.	VIGNES	Physique (Mines).
HORN	Physique.		

Secrétaire Principal : M. C. CARON

A MON MAITRE

M. LE PROFESSEUR R. GIBERT

Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy.

A M. LE PROFESSEUR M. LETORT

Directeur Général Scientifique
du Centre d'Etudes et de Recherches
des Charbonnages de France.

HOMMAGE RESPECTUEUX.

A MES PARENTS

A MA FEMME

Étude de l'Activité
et de l'Empoisonnement d'un Catalyseur
au Nickel

AVANT-PROPOS

Le travail que nous allons exposer nous a été proposé par M. le Professeur GIBERT et effectué sous sa bienveillante direction dans son laboratoire de Chimie - Physique de la Faculté des Sciences de Nancy et de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques. Nous sommes heureux d'exprimer à notre Maître notre profonde gratitude pour la confiance qu'il nous a accordée et pour les conseils souriants et jamais imposés qu'il n'a cessé de nous prodiguer. Nous le remercions d'avoir dirigé notre thèse dans une atmosphère de travail libérale et de nous avoir fait profiter de sa vaste érudition et des ressources qu'il a su mettre à notre disposition dans son laboratoire. Que notre Maître soit assuré de notre sincère attachement et de notre reconnaissance respectueuse.

Nous sommes très sensible à l'honneur que nous fait M. le Professeur LETORT, Directeur Général Scientifique du Centre d'Etudes et de Recherches des Charbonnages de France, en faisant partie de notre Jury. Nous le remercions très vivement pour l'intérêt et la sollicitude qu'il a manifestés à notre égard, depuis notre entrée à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, où, alors Directeur, il dirigea nos premiers pas de chimiste, jusqu'à maintenant. Nous n'oublions pas, en effet, que nos recherches n'ont pu être menées à bien que grâce à l'appui bienveillant de M. le Professeur LETORT et du Centre d'Etudes et de Recherches des Charbonnages de France.

Nous exprimons notre plus vive gratitude à M. le Professeur BARRIOL qui a bien voulu présider notre Jury. Nous le remercions de la souriante amabilité avec laquelle il nous a toujours reçu et du souci de formation qui a toujours été le sien, dans le cours de

chimie théorique qu'il nous dispensa alors que nous étions élève de l'E.N.S.I.C., comme dans le choix du sujet qu'il a bien voulu nous proposer pour notre deuxième thèse.

Nos remerciements vont aussi à M. le Professeur DUVAL pour l'intérêt qu'il n'a cessé de porter à notre travail. Ses conseils judicieux, ses critiques pertinentes, l'étendue de ses connaissances, les manipulations que nous avons pu effectuer dans son laboratoire ont grandement facilité nos recherches. Nous lui sommes reconnaissant d'avoir bien voulu faire partie de notre Jury.

Nous assurons de notre gratitude MM. les Professeurs H. WAHL et J. BASTICK, successivement Directeurs de l'E.N.S.I.C., pour les facilités dont l'Ecole nous a fait bénéficier au cours de notre travail.

Nous remercions M. le Professeur NICLAUSE de nous avoir permis d'utiliser l'appareillage de son laboratoire et de nous avoir utilement conseillé au long de notre travail.

Nous remercions également, bien sincèrement, MM. les Professeurs AUBRY et LE GOFF pour l'intérêt qu'ils n'ont cessé de témoigner à notre égard.

Nous adressons un souvenir reconnaissant à tous nos Camarades des différents laboratoires de l'Ecole, qui nous ont spontanément proposé leur aide et nous ont fait profiter de leur expérience. Nous remercions en particulier M^{me} PAVLOVSKY - DUPONT pour les nombreux textes russes qu'elle nous a traduits, M^{lle} VACHEROT pour l'aide qu'elle nous a apportée au laboratoire de M. le Professeur NICLAUSE, et M. MOUCHNINO pour nous avoir confié son appareillage lors des expériences que nous avons faites au laboratoire de M. le Professeur DUVAL.

Par ailleurs, nous n'oublions pas nos Camarades de laboratoire pour la spontanéité et le désintéressement avec lesquels ils nous ont fait profiter de leur expérience lors de nos débuts dans le travail de laboratoire. Nous remercions MM. F. VERGNES, D. BALESDENT, J. VILLERMAUX pour l'aide et les conseils qu'ils nous ont apportés, et tout particulièrement M. G. MARTIN qui nous a permis de faire sur son appareillage de nombreuses et fructueuses mesures et dont le sujet de thèse, voisin du nôtre, a

suscité de fécondes discussions. Que soient aussi remerciées M^{me} S. VILLERMAUX et M^{lle} D. NOCTON pour la note féminine qu'elles apportent au laboratoire.

Nous remercions enfin les Techniciens et Secrétaire dont le concours nous a été précieux, spécialement M. CHANUT pour les nombreuses et délicates pièces de verrerie qu'il a soufflées.

INTRODUCTION

L'étude de l'activité des catalyseurs et de leur empoisonnement présente d'évidents intérêts, tant du point de vue appliqué que du point de vue théorique. Une installation industrielle utilisant un catalyseur pourra, par exemple, être conduite plus rationnellement et dans de meilleures conditions de rentabilité si l'on connaît l'évolution de l'activité de ce catalyseur en fonction de la quantité de poison mise en contact avec sa surface. Sur un plan moins directement pratique, l'empoisonnement progressif des surfaces catalytiques est un moyen d'étude des catalyseurs. L'interprétation des courbes relatives à l'évolution de l'activité d'un catalyseur en fonction de la quantité de poison mise en jeu peut fournir des renseignements importants sur la surface catalytique et sur le mécanisme de la réaction catalysée sur cette surface.

Dès 1952, G. M. SCHWAB (1) a attiré l'attention sur le fait qu'il existe deux formes de ces courbes. La première — type a — est la forme classique des courbes de E. B. MAXTED (2) où l'activité décroît de façon rectiligne jusqu'à un point où la pente baisse brusquement. La seconde — type b — traduit une décroissance exponentielle de l'activité (3). Diverses hypothèses ont été émises pour interpréter ces formes de courbes.

L'une de ces hypothèses invoque l'existence de centres actifs sur la surface catalytique, centres actifs à sensibilité au poison et activité homogènes dans le cas des courbes de type a, centres d'activité décroissante et empoisonnés selon le même ordre dans le cas des courbes de type b. SCHWAB (4) et CONSTABLE (5) ont même réussi à traiter quantitativement cette hypothèse. Cependant, WHEELER (6), à partir de considérations purement physiques relatives à la diffusion des produits réagissant à l'intérieur d'un catalyseur poreux, a montré que les deux types de courbes

(a et b) peuvent être obtenus théoriquement, en considérant un catalyseur homogène du point de vue activité. De plus, l'énergie apparente d'activation de la réaction de mesure peut évoluer en fonction de l'empoisonnement.

Enfin, G. M. SCHWAB et M. WALDSCHMIDT (7) suggèrent que le paramètre responsable des différences observées est le degré de dispersion du catalyseur ou de son matériau d'origine.

Dans ces différentes hypothèses, il n'a jamais été envisagé que la façon dont le poison a été mis en contact avec la surface puisse avoir un rôle sur l'allure des courbes d'empoisonnement. C'est pourquoi nous avons cherché à réaliser, avec des échantillons de catalyseur d'hydrogénation aussi semblables que possible, deux modes d'empoisonnement très différents. L'un consiste en un balayage du catalyseur par un courant d'hydrogène chargé de poison, le tout sous la pression atmosphérique. L'autre a lieu par une admission d'une quantité connue de poison, sur le catalyseur conservé sous vide. L'activité de l'échantillon de catalyseur est évaluée relativement à celle de l'échantillon non empoisonné prise comme unité.

Cependant, la mesure de cette activité présente certaines difficultés. Certes, la comparaison qualitative de l'activité de divers catalyseurs peut être faite facilement. Mais il est moins commode de chiffrer avec exactitude une activité, c'est-à-dire de parvenir à évaluer la vitesse, ou la constante de vitesse, d'une réaction déterminée, dans des conditions de température et pressions partielles bien précisées, pour un poids donné de catalyseur (8). Les difficultés rencontrées, d'origine très diverses, sont les suivantes :

- effets thermiques dus à la réaction de mesure et créant des hétérogénéités dans l'ensemble du catalyseur ;
- effets, sur la relation entre les mesures et la constante de vitesse, dus à la cinétique proprement dite ;
- effets relatifs à la cinétique physique de réactions hétérogènes en milieu poreux (9 et 10).

Compte tenu de ces différentes remarques, nous avons cherché à mettre au point une méthode de mesure de l'activité d'un catalyseur d'hydrogénation. Puis nous avons utilisé cette méthode dans l'étude de l'empoisonnement de ce catalyseur.

CHAPITRE I

MESURE DE L'ACTIVITE DU CATALYSEUR

I. — PRINCIPE DE LA MESURE

Pour chiffrer l'activité d'un catalyseur d'hydrogénation du type de celui que nous étudions, on procède couramment par mesure de la vitesse d'hydrogénation d'un corps donné, soit en phase liquide, le catalyseur étant en suspension, le produit à hydrogéner en solution dans un solvant (réf. 2, 3, 7, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 et 18), soit en phase gazeuse, les produits réactionnels traversant le lit de catalyseur (réf. 19 à 27). Bien qu'imposant une technique expérimentale plus complexe et plus délicate, nous avons choisi cette seconde méthode, qui présente trois avantages évidents :

D'une part, elle permet de faire varier la température de travail du catalyseur dans les limites plus larges que celles imposées par la présence d'un solvant.

D'autre part, ce corps supplémentaire modifie la surface catalytique et, par ce, le processus de la catalyse. J. P. WANQUIER et J. C. JUNGERS (28) ont, à ce propos, mis en évidence l'influence de différents solvants sur la vitesse d'hydrogénation de l'acétone et du cyclohexène et l'orientation de certaines réactions.

Enfin, la présence d'un solvant limite la vitesse de diffusion des réactifs vers le catalyseur, ce qui ne peut que compliquer l'interprétation des résultats expérimentaux.

Nous avons utilisé l'hydrogénation du benzène comme réaction d'étude. L'hydrogène employé est, soit de l'hydrogène

industriel purifié par passage dans un four à cuivre maintenu à 400° C environ, suivi d'un piège à air liquide, soit de l'hydrogène U de haute pureté, fourni par l'Air Liquide. Aucune différence sensible n'a été observée lors de l'emploi de l'un ou l'autre type d'hydrogène. Tout au plus, peut-on signaler un très léger vieillissement du catalyseur dont l'activité baisse de quelques pour cent après quarante-huit heures de travail, lorsqu'on utilise de l'hydrogène industriel purifié sur place, phénomène qui n'est pas observé, aux erreurs d'expérience près, lorsqu'on utilise de l'hydrogène U. Le benzène utilisé est du benzène Merck, garanti pur, référence 91783. Avant d'être envoyé sur le catalyseur, ce benzène subit un barbotage prolongé d'hydrogène, afin d'éliminer les gaz dissous et en particulier l'oxygène dont l'effet sera développé plus loin.

L'appareillage classiquement employé (réf. 19, 29, 30) comprend (voir fig. 1) dans l'ordre : un débitmètre à fuite, A, un piège à air liquide, B, pour retenir les vapeurs de mercure provenant du débitmètre, un saturateur à benzène, C (plongé dans un thermostat maintenu à 25° C, ce qui assure une pression partielle

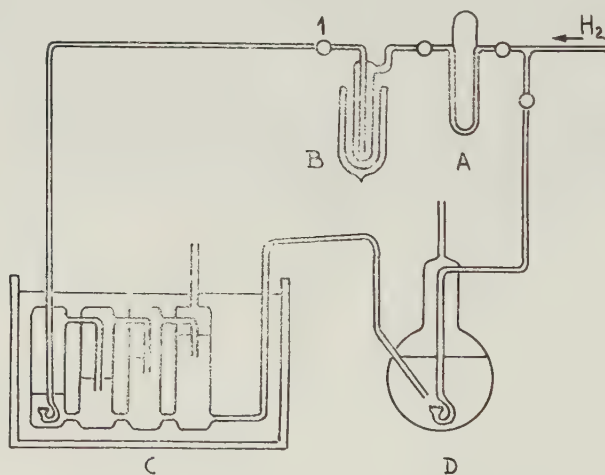


FIG. 1

Appareillage d'élaboration du mélange hydrogène-benzène

- A : Débitmètre à fuite.
- B : Piège à air liquide.
- C : Saturateur.
- D : Appareillage prévu pour le traitement préalable du benzène par barbotage d'hydrogène.

de benzène constante, de 95 millimètres de mercure (réf. 31), puis le mélange gazeux pénètre dans la cellule de catalyse (voir fig. 2), placée dans un thermostat, et traverse le lit de catalyseur. La température T_0 , au sein du catalyseur, est enregistrée. De plus, elle régule, par l'intermédiaire d'un enregistreur-régulateur Philips, la température du thermostat. Enfin, on enregistre la différence de température ΔT entre le sein du catalyseur et le thermostat. Le mélange gazeux, après réaction, est piégé à la température de l'air liquide, et le taux molaire de conversion c du benzène en cyclohexane est évalué par lecture à 25°C de l'indice de réfraction du mélange benzène-cyclohexane obtenu. La précision de cette méthode est très bonne. Le taux de conversion est évalué à $\pm 0,1 \%$ près. Cette précision est encore améliorée en interpolant les courbes obtenues en portant le taux de conversion observé

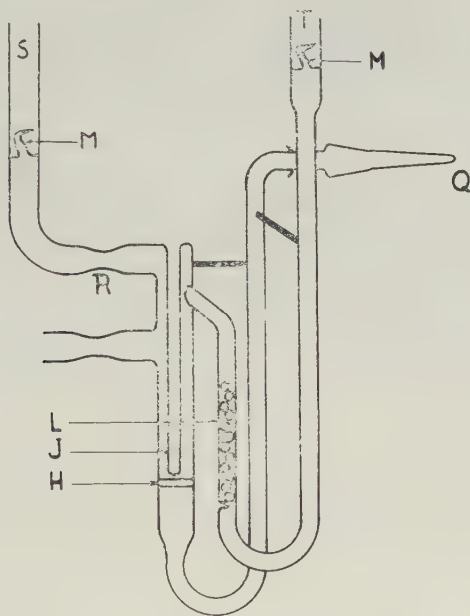


FIG. 2

Cellule de mesure d'activité catalytique

H : Fritté.

J : Gaine thermométrique.

L : Garnissage.

M : Pointe de verre.

R : Rétrécissement prévu pour sceller.

en des conditions expérimentales données en fonction de la différence de température ΔT enregistrée, amélioration d'autant plus intéressante que le taux de conversion mesuré est faible (de l'ordre de 1 % par exemple).

Des analyses par chromatographie en phase gazeuse, réalisées sur des mélanges gazeux, après réaction, n'ont pas mis en évidence, en quantité sensible, d'autres produits que du benzène et du cyclohexane. Ce résultat est d'ailleurs en parfait accord avec ceux de la littérature (réf. 32 à 35).

En procédant de la sorte, on rapporte souvent l'activité du catalyseur au taux de conversion obtenu dans des conditions expérimentales fixées : température, débit gazeux, pressions partielles de benzène et d'hydrogène (réf. 19 à 24). Cependant, cette définition de l'activité n'est valable que moyennant certaines conditions.

L'exothermicité de la réaction d'hydrogénation fait apparaître, comme nous l'avons déjà signalé, une différence de température ΔT entre le sein du catalyseur et le thermostat. Au-delà d'une certaine valeur de cette différence de température, l'hétérogénéité thermique dans la masse du catalyseur devient trop importante pour qu'on puisse considérer le taux moyen de conversion observé comme relatif à la température enregistrée au centre du catalyseur. L'erreur commise en considérant le taux de conversion observé comme relatif à la température T_0 au centre du catalyseur peut être évaluée approximativement, et donner la différence maximum de température ΔT admissible pour une utilisation correcte des mesures faites.

Si on considère un débit molaire D de benzène traversant la section de rayon R du cylindre de catalyseur de hauteur h , si Q est la chaleur molaire d'hydrogénation du benzène, c le taux molaire de conversion du benzène en cyclohexane en un point situé à une distance $r = \rho R$ de l'axe du cylindre, où la température est T , on peut écrire l'équation classique du transfert de chaleur, dans le cas du cylindre, sous la forme :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{dT}{dr} \right) + \frac{cQD}{\pi R^2 h \lambda} = 0 \quad (\text{I} - 1)$$

en négligeant le débit de chaleur emporté par le gaz. λ est la

conductibilité calorifique moyenne du lit de catalyseur. En posant $T = T_0 (1 - y)$, où T_0 est la température sur l'axe, cette équation devient :

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{dy}{d\rho} \right) = \frac{cDQ}{\pi T_0 h \lambda} \quad (I-2)$$

Si on appelle c_0 le taux de conversion relatif à la température T_0 , et en posant :

$$\begin{aligned} \frac{c_0 DQ}{\pi T_0 h \lambda} &= \beta, \text{ on obtient :} \\ \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{dy}{d\rho} \right) &= \beta \frac{c}{c_0} \end{aligned} \quad (I-3)$$

c étant de la forme $A e^{-\frac{E}{RT}}$, E énergie d'activation de la réaction d'hydrogénation du benzène à la température considérée, cette équation devient :

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{dy}{d\rho} \right) = \beta \exp \left\{ \frac{E}{RT_0} \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \right\} \quad (I-4)$$

soit sensiblement :

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{dy}{d\rho} \right) = \beta e^{-\frac{E}{RT_0} y} = \beta e^{-\alpha y} \simeq \beta (1 - \alpha y)$$

$$\text{avec} \quad \alpha = \frac{E}{RT_0}$$

En posant $\gamma^2 = \alpha \beta$, la solution de cette équation est :

$$y = \frac{1}{\alpha} (1 - J_0 [\gamma \rho]) \quad (I-5)$$

et, pour $\rho = 1$

$$y_1 = \frac{T}{T_0} = \frac{1}{\alpha} (1 - J_0 [\gamma]) \quad (I-6)$$

$$\text{Ce qui donne } \frac{c}{c_0} = e^{-\alpha y} \simeq 1 - \alpha y = J_0 (\gamma \rho)$$

le taux moyen de conversion c_m sera alors tel que :

$$\frac{c_m}{c_o} = \frac{1}{\pi} \int_0^1 2 \pi \rho J_o(\gamma \rho) d\rho = 2 \int_0^1 J_o(\gamma \rho) \rho d\rho$$

$$\text{Or :} \quad x J_o(x) = \frac{d}{dx} (x J_1(x))$$

$$\int_0^1 \gamma \rho J_o(\gamma \rho) d(\gamma \rho) = \gamma \rho J_1(\gamma \rho) \Big|_0^1$$

Soit :

$$\int_0^1 \rho J_o(\gamma \rho) d\rho = \frac{1}{\gamma} \rho J_1(\gamma \rho) \Big|_0^1 = \frac{1}{\gamma} J_1(\gamma)$$

$$\frac{c_m}{c_o} = \frac{2}{\gamma} J_1(\gamma) \quad (\text{I-7})$$

En fonction de ΔT , compte tenu de la valeur de E et de T_o , (I-6) nous donne $J_o(\gamma)$, puis γ , ce qui permet d'évaluer c_m/c_o et l'erreur commise en assimilant c_m au taux de conversion qui serait obtenu si l'ensemble du catalyseur était à T_o , soit c_o . Compte tenu de nos données expérimentales, une erreur importante (5 à 8 %) commence à apparaître pour des différences de température, ΔT de l'ordre de 4° à 5° C. Cette valeur correspond d'ailleurs sensiblement au moment où, dans nos conditions expérimentales, le taux de conversion ne varie plus linéairement avec ΔT .

En plus de cette première restriction expérimentale, des considérations d'ordre cinétique nous imposent de nous tenir en-deçà d'un taux molaire de conversion de l'ordre de 20 % environ, En effet, il existe, compte tenu des ordres de réaction par rapport au benzène et à l'hydrogène, une relation théorique entre c , taux de conversion du benzène en cyclohexane, k , constante de vitesse de la réaction d'hydrogénation, véritable critère de l'activité du catalyseur, et les différents paramètres expérimentaux : V , volume de catalyseur, D_H , débit molaire d'hydrogène, p_H et p_B , pressions partielles d'hydrogène et de benzène. Cette relation peut être calculée facilement (36) dans le cas où les ordres de réaction par rapport à chacun des réactifs sont entiers. Cependant, pour les différents

ordres de réaction admis dans la littérature (37 à 41), cette relation n'est linéaire entre c et k que moyennant certaines approximations, justifiées dans nos conditions expérimentales (p_H/p_B de l'ordre de 7) si $c < 20 \%$. En fait, cette restriction est plus apparente que réelle, puisqu'en jouant sur le débit molaire d'hydrogène, on peut ramener le taux expérimentalement mesuré à des valeurs largement inférieures à 20 %, même pour des températures de travail élevées, en veillant cependant à maintenir ΔT inférieur à 5° C environ.

En observant ces restrictions, on peut écrire :

$$c = k f(p_H p_B) \frac{V}{D_H} \quad (I-8)$$

V/D_H est le temps de contact. La forme de la fonction $f(p_H p_B)$ varie avec les ordres des réactions envisagés (42).

Expérimentalement, nous avons vérifié, les autres paramètres étant constants, la proportionnalité entre, d'une part, c et V pour des quantités de catalyseur variant de 1 à 4, d'autre part c et $1/D_H$ pour des débits molaires d'hydrogène variant de 1 à 5, pour différents volumes de catalyseur étudiés.

Reste à déterminer dans quelle mesure la constante k obtenue à partir de nos résultats expérimentaux se rapporte effectivement à l'acte chimique pur, sans être perturbée par des effets physiques relatifs aux processus élémentaires qui interviennent dans l'hydrogénation du benzène. Ces divers processus sont récapitulés ci-dessous :

- Diffusion « externe » du benzène dans la couche laminaire entourant chaque granule de catalyseur (a)
- Diffusion « interne » dans les pores du catalyseur (b)
- Fixation à la surface (c)
- Réaction à la surface (d)
- Désorption du cyclohexane (e).
- Diffusion « interne » du cyclohexane (f)
- Diffusion « externe » du cyclohexane (g)

Les processus (f) et (g) peuvent d'ailleurs être compris dans les processus (a) et (b).

La vérification expérimentale de l'équation (I-8) est une preuve que le phénomène de diffusion externe n'intervient pas pour limiter la vitesse de réaction. En effet, si ce phénomène intervenait, le fait d'opérer avec un volume V de catalyseur à un débit D_1 de produits réactionnels ou avec un volume nV de catalyseur à débit nD_1 devrait donner des valeurs différentes du taux de conversion (10). De ce fait, l'équation (8) n'aurait pas été vérifiée.

Si la réaction (d) est lente par rapport à la diffusion interne et la fixation à la surface, toute cette surface est utilisable. Le facteur d'utilisation de la surface peut être grossièrement évalué à partir du rapport de la constante de vitesse expérimentale k_{exp} et de la constante de diffusion k_d (6). Ce facteur très proche de 1 dans notre cas montre donc que la vitesse à la surface limite le processus global plus que la vitesse de diffusion. D'autre part, expérimentalement, on passe, dans des conditions de débit données, de 1 % de taux de conversion à 100 %, en élevant la température de travail du catalyseur d'une centaine de degrés seulement. Cette élévation est insuffisante pour modifier beaucoup le coefficient de diffusion des réactifs dans les pores. Le fait de passer de 1 % à une conversion totale doit être attribué essentiellement au fait que la vitesse est limitée par le phénomène chimique.

Il semble donc, dans nos conditions expérimentales et compte tenu de l'équation (I-8), que la mesure du taux de conversion est un moyen d'atteindre la constante de vitesse de la réaction, donc de mesurer effectivement l'activité du catalyseur. Comme, dans toutes nos mesures, on détermine des activités relatives, la comparaison directe des valeurs des taux de conversion, dans des conditions opératoires déterminées, donne directement la valeur recherchée.

Expérimentalement, on mesure donc le taux de conversion c obtenu à différentes températures pour un débit d'hydrogène donné et on calcule, à partir de cette valeur, un taux de conversion c_t rapporté à un débit d'hydrogène choisi arbitrairement D_0 et valant $0,85 \text{ cm}^3/\text{s}$. Pour un échantillon de catalyseur, nous portons $\log c_t$ (proportionnel à $\log k$, par le jeu de la relation (I-8)

en fonction de $\frac{1}{T_0}$. T_0 température absolue au centre du catalyseur.

On peut ainsi obtenir la valeur de l'énergie apparente d'activation de la réaction d'hydrogénation du benzène, et par interpolation, la valeur c_{333} de c_t à 333° K. Après légère correction pour tenir compte de la quantité de catalyseur contenue dans chaque cellule, on obtient c_{0333} , valeur prise comme mesure de l'activité catalytique de l'échantillon de catalyseur. Une comparaison avec la valeur c_{0333} relative à un catalyseur de même type, non empoisonné, pris comme étalon d'activité 100, détermine l'activité relative du catalyseur considéré.

II. — PREPARATION DU CATALYSEUR

Le catalyseur que nous étudions est préparé selon une méthode décrite par P. W. SELWOOD (43). A une solution de 0,25 moles de silicate de soude, on ajoute 42 g de soude, puis on fait bouillir. On ajoute ensuite 0,7 moles de nitrate de nickel, en quinze minutes environ, on agite pendant quinze minutes. Le coprécipité, centrifugé, est lavé deux fois à l'eau distillée, puis séché et étuvé sous vide de la trompe à eau à 100° pendant vingt-quatre heures. Le silicate de soude, la soude et le nitrate de nickel employés sont des produits R. P., fournis par la Maison PROLABO. Ce coprécipité, broyé, est tamisé et séparé en fractions de différentes granulométries. Cette opération permet d'obtenir des catalyseurs dont les granules ont sensiblement tous la même taille, la réduction à l'hydrogène du coprécipité ne modifiant pas, dans de grandes proportions la taille des granules. Afin d'obtenir des échantillons de catalyseurs aussi comparables que possible, la quantité nécessaire au remplissage de plusieurs cellules est réduite et dégazée en une seule fois.

L'appareil utilisé pour réaliser cette opération est représenté fig. 3. Il comporte deux parties principales : une rampe E, où sont soudées les différentes cellules à remplir, reliée par une portion de tube en S à la partie F où se fait la réduction proprement dite. L'ensemble de l'appareil est d'abord testé sous vide pour déceler les fuites éventuelles, puis rempli d'hydrogène. L'orifice de remplissage (1) est alors ouvert et la quantité de coprécipité adéquate introduite par gravité, dans un léger contre-courant d'hydrogène. On élève alors la température dans le four, le courant d'hydrogène étant maintenu. Après vingt-quatre heures de réduc-

tion, l'orifice (1) est scellé et on fait progressivement le vide dans l'ensemble de l'appareil, la température du four étant maintenue à 350° , jusqu'à obtention d'un vide de l'ordre de 10^{-3} millimètre de mercure. Le tube (2) étant scellé, l'ensemble de l'appareil est séparé de l'installation de vide. Après refroidissement, le catalyseur est réparti, à l'aide d'un aimant, dans les différentes cellules. On scelle ensuite le rétrécissement qui relie la cellule à la rampe d'alimentation et le catalyseur est conservé sous vide. La quantité de catalyseur contenue dans chaque cellule, mesurée par remplissage d'un volume étalon G situé dans la portion de tube S reliant la rampe d'alimentation à l'appareillage de réduction, est très sensiblement la même d'une cellule à l'autre. L'erreur commise est de l'ordre de 3 % au plus. De toutes façons, la quantité de nickel contenue dans chaque cellule est déterminée, à la fin de toute manipulation, par une analyse à la diméthylglyoxime.

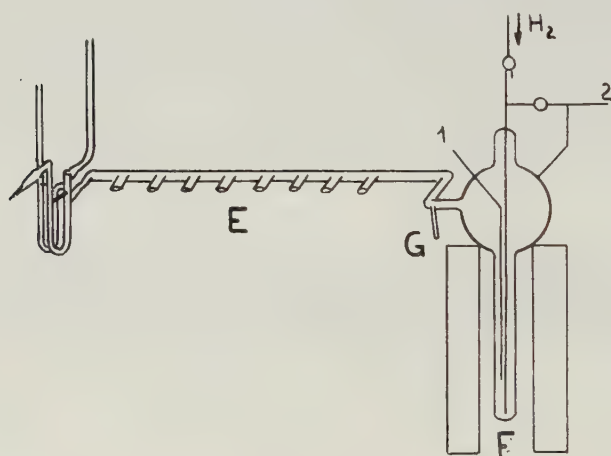


FIG. 3

Appareillage de préparation du catalyseur

E : Rampe où sont fixées les cellules.

G : Volume étalon.

F : Four de réduction.

Les cellules employées sont représentées schématiquement fig. 2. Le lit de catalyseur, d'une épaisseur de 6 à 7 millimètres, repose sur un fritté H soudé à l'intérieur d'un tube de 9 millimètres de diamètre intérieur. Une gaine thermométrique J dont la

paroi de l'extrémité a été amincie par soufflage plonge dans la couche de catalyseur jusqu'à affleurer le fritté. Cette gaine est destinée à recevoir les soudures chaudes des deux thermo-couples, l'un de mesure de ΔT , l'autre de mesure et de régulation de la température T_0 . La section de la couronne cylindrique de catalyseur a une surface de l'ordre de $0,35 \text{ cm}^2$. Les produits réactionnels pénètrent dans la cellule après traversée d'un garnissage L de petites billes de verre plongeant lors de la mesure d'activité catalytique dans le thermostat de travail.

L'efficacité de ce garnissage est très correcte : en faisant traverser un lit inerte, composé de petites billes de verre, par un mélange hydrogène - benzène, l'écart ΔT relevé reste inférieur à $0,20^\circ \text{C}$ dans le domaine de températures employé lors de nos mesures ($30^\circ - 100^\circ$). Les produits réactionnels ainsi préchauffés dans le garnissage ne modifient donc pas sensiblement la température du lit catalytique, les seuls effets thermiques étant dus à la réaction elle-même.

L'utilisation du benzène nous interdit l'emploi de robinets pour mettre la cellule en communication avec l'appareil de mesure d'activité. En effet, outre les difficultés inhérentes à la dissolution du benzène dans les graisses des robinets traversés, entraînant des renardages et des rentrées d'air, les cinétiques d'adsorption du benzène dans la graisse modifient la pression partielle du benzène dans la phase gazeuse et par ce, faussent la valeur du taux de conversion obtenu. L'hydrogène chargé de benzène abandonne à la graisse des robinets une partie de ce benzène dont la pression partielle diminue, produisant un accroissement fictif du taux de conversion. Ce phénomène se produit tant que la graisse n'est pas saturée d'hydrocarbure, ce qui entraîne des temps apparents de mise en équilibre très longs et peut être la source de conclusions erronées quant à l'évolution rapide de l'activité d'un catalyseur pendant les premiers instants de son emploi.

Nous avons donc muni nos cellules de pointes de verre M très fines et prévu à la sortie du saturateur un dispositif analogue. La cellule est mise en place selon le schéma représenté figure 4. On fait le vide dans la partie des canalisations comprise entre (M), (N) et (P), puis on introduit de l'hydrogène dans cette partie. On scelle en (P), rendant ainsi la cellule uniquement dépendante de l'appareillage d'alimentation en mélange hydrogène - benzène.

Puis on brise, à l'aide de marteaux magnétiques m et m' , les pointes (M) et (N), mettant le saturateur en communication avec la cellule. Pour faire circuler le mélange réactionnel à travers le catalyseur, on crée en amont une légère surpression et l'on chauffe au chalumeau l'extrémité Q de la cellule jusqu'à ouverture spontanée. En scellant cette ouverture en fin de manipulation, et en fermant le robinet (1) d'alimentation en hydrogène, on peut isoler l'ensemble cellule - saturateur jusqu'à prochaine réutilisation.

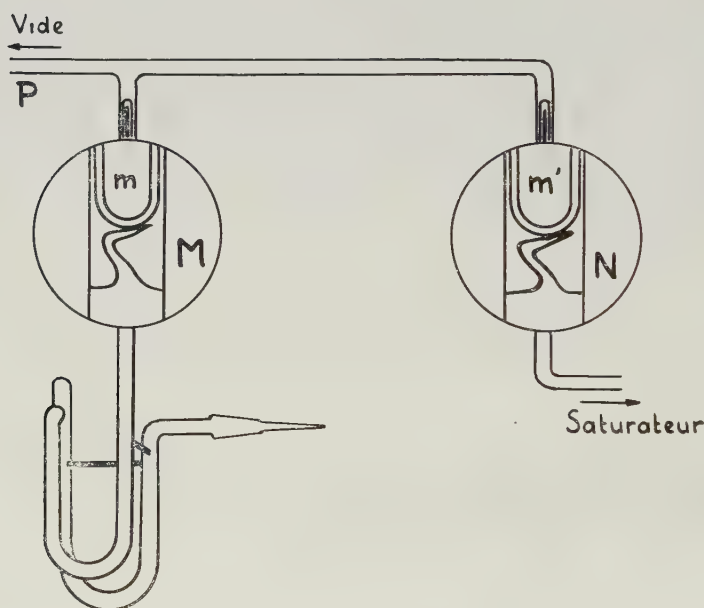


FIG. 4

Schéma de mise en communication du saturateur
et de la cellule de mesure

M et N : Pointes de verre.

m et m' : Marteaux magnétiques.

En créant, après avoir scellé Q , une légère surpression dans tout l'appareil, on évite ainsi toute pollution par des agents extérieurs. Les résultats obtenus d'un jour à l'autre sont parfaitement reproductibles. Le temps de mise en équilibre de la cellule est incomparablement plus court qu'en employant des robinets.

On peut considérer qu'après trente minutes de fonctionnement, au lieu de plusieurs heures dans le cas de l'emploi de robinets, les taux de conversion sont constants.

III. — ALLURE DES COURBES OBTENUES

Les points expérimentaux représentant $\log c_t$ en fonction de $1/T_0$ se placent approximativement sur deux droites dont les pentes correspondent à des énergies apparentes d'activation E_1 et E_2 (voir fig. 5). Ces valeurs sont obtenues pour des coprécipités dont la granulométrie est comprise entre deux limites représentant le nombre de mailles au pouce du tamis traversé par le coprécipité et du tamis de refus. Nous avons fait figurer, en outre, la valeur T_R en degré centigrade de la température correspondant à la rupture de pente.

TABLEAU I

Catalyseur	1	2	3	4
Granulométrie ..	80 - 100	80 - 100	40 - 60	60 - 80
Coprécipité	G. M. II	JC. M. III	JC. M. III	JC. M. III
E_1	8 300 $\pm$ 500	9 500 $\pm$ 500	8 700 $\pm$ 400	8 800 $\pm$ 400
T_R	80° $\pm$ 5	73° $\pm$ 5	55° $\pm$ 3	51° $\pm$ 3
E_2	14 100 $\pm$ 500	15 400 $\pm$ 500	13 500 $\pm$ 200	13 500 $\pm$ 500

Ces résultats diffèrent de ceux donnés dans la littérature (25, 37, 40, 44, 45, 46), d'une part par l'existence d'une température de rupture T_R , d'autre part par les valeurs des énergies apparentes d'activation obtenues. On admet en effet couramment une valeur de l'énergie apparente d'activation de l'ordre de $11\,000 \pm 1\,000$ calories par mole. En accord avec ces résultats, lors de nos premières expériences, en procédant à l'hydrogénation de benzène non traité préalablement par un barbotage prolongé d'hydrogène, nous avons obtenu des énergies apparentes d'activation de l'ordre de $11\,000 \pm 500$ calories par mole (sans pouvoir préciser l'existence d'une éventuelle température T_R de rupture, les essais n'ayant pas été menés à température assez élevée pour qu'on puisse se prononcer à ce sujet).

Supposant une influence de l'air contenu dans le benzène, nous avons envoyé sur un échantillon de catalyseur du type 2, après mesure de l'énergie apparente d'activation avec du benzène traité par barbotage prolongé d'hydrogène, une quantité d'air comparable à celle susceptible d'exister en solution dans le volume de benzène, non traité à l'hydrogène, contenu dans le saturateur. L'énergie apparente d'activation est passée de $9\,600 \pm 500$ calories par mole avant envoi d'air à $11\,400 \pm 500$ après envoi.

L'influence de l'air contenu dans le benzène a été confirmée par l'expérience suivante : en cours de mesure, sur un catalyseur du type 2 partiellement empoisonné, une quantité de l'ordre de 15 cm^3 de benzène non traité à l'hydrogène a été admise dans le saturateur par une tubulure prévue à cet effet, sans interrompre le passage du mélange gazeux hydrogène - benzène dans le lit de catalyseur. L'énergie apparente d'activation est passée de $9\,300 \pm 500$ calories par mole avant adjonction à $11\,200 \pm 500$ calories par mole après adjonction de benzène au saturateur. Nous avons poursuivi sur cet échantillon nos expériences d'empoisonnement progressif ; les énergies d'activation mesurées aux différents stades de l'empoisonnement restent égales, aux erreurs expérimentales près, et valent $10\,300 \pm 300$ calories par mole. Enfin, un envoi d'air sur cet échantillon a provoqué une réactivation du catalyseur, sans modification de l'énergie apparente d'activation ($11\,000 \pm 500$ calories par mole).

Nous n'avons fait aucune étude systématique de l'influence de l'air sur l'activité et la possible réactivation des catalyseurs. Nous nous sommes contenté, au vu des résultats ci-dessus exposés, de traiter le benzène employé par barbotage prolongé d'hydrogène. Nos résultats sont d'ailleurs en bon accord avec ceux obtenus par BEECK et RITCHIE (47), travaillant sur films de nickel entre 19° et 58°C , avec des pressions partielles initiales de benzène et d'hydrogène de 50 millimètres et 180 millimètres de mercure, et MADDEN et KEMBALL (48) opérant entre 20 et 50° , avec des pressions partielles initiales de benzène et d'hydrogène de 1 et 100 millimètres de mercure. Ces différents auteurs traitent le benzène qu'ils utilisent par congélation et dégazage sous vide et obviennent, dans les limites de températures citées plus haut, des énergies apparentes d'activation respectivement de $9\,000 \pm 500$ et $8\,700$ calories par mole.

Essai d'interprétation de la température de rupture.

L'existence d'une température de rupture T_R ne semble pas imputable à un phénomène de condensation capillaire du benzène dans les pores de la silice support. En effet, nous avons fait varier les pressions partielles de benzène, à pression totale constante, de 45 à 170 millimètres environ, sans que la température de rupture ne varie sensiblement.

Les valeurs très différentes des températures de rupture (de 51° à 80°), obtenues avec divers échantillons de catalyseur, éliminent l'hypothèse d'un changement de mécanisme dans la réaction de l'hydrogénation.

WHEELER (6), en étudiant l'influence de la porosité de catalyseurs, a montré que l'énergie apparente d'activation d'une réaction peut varier avec la température par suite de la diffusion intragranulaire. Mais si cette énergie d'activation varie, elle doit diminuer à température croissante, ce qui ne peut expliquer nos résultats expérimentaux. En outre, elle devrait être en relation avec la granulométrie du catalyseur, ce qui n'est pas le cas.

Nous avons donc été amené à envisager une autre hypothèse.

Nous avons supposé que la forme des courbes représentant $\log c_t$ en fonction de $\frac{1}{T_0}$ est due au fait que la température mesurée T_M est différente de la température de travail T_S des surfaces actives. La réaction d'hydrogénation du benzène étant exothermique, la température T_S est supérieure à T_M . Ainsi, la véritable droite d'Arrhenius serait déformée en une courbe présentant deux parties sensiblement rectilignes reliées par une portion à courbure très accentuée.

Une façon approchée de traiter quantitativement le problème peut être développée. Si on suppose que la véritable énergie d'activation entre deux températures mesurées T_{M_1} et T_{M_2} encadrant T_R est E , si on suppose qu'entre les températures T_{M_1} , T_{M_R} et T_{M_2} mesurées et les températures respectivement correspondantes des surfaces actives T_{S_1} , T_{S_R} et T_{S_2} , il existe une différence de

température proportionnelle au flux thermique produit par unité de temps à ces températures mesurées, on pourra écrire :

$$\begin{aligned} T_{s_1} - T_{M_1} &= t \\ T_{s_R} - T_{M_R} &= \alpha t \\ T_{s_2} - T_{M_2} &= \beta t \end{aligned}$$

Si c_1 , c_R et c_2 sont les valeurs du taux de conversion c_t respectivement à T_{M_1} , T_{M_R} et T_{M_2} , les flux thermiques Φ_1 , Φ_R et Φ_2 valent respectivement $c_1 D_0 Q$, $c_R D_0 Q$ et $c_2 D_0 Q$, Q étant la chaleur molaire d'hydrogénation du benzène. Et l'on obtient :

$$\alpha = c_R/c_1 \text{ et } \beta = c_2/c_1$$

Si on appelle E_1 et E_2 les énergies apparentes d'activation, entre T_{M_1} et T_{M_R} et T_{M_R} et T_{M_2} , on peut écrire :

$$\begin{aligned} \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_{s_R}} - \frac{1}{T_{s_1}} \right) &= \frac{E_1}{R} \left(\frac{1}{T_{M_R}} - \frac{1}{T_{M_1}} \right) = \log \frac{C_R}{C_1} \\ \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_{s_2}} - \frac{1}{T_{s_R}} \right) &= \frac{E_2}{R} \left(\frac{1}{T_{M_2}} - \frac{1}{T_{M_R}} \right) = \log \frac{C_2}{C_R} \end{aligned}$$

On obtient ainsi un système de deux équations à deux inconnues, t et E . On obtient une équation du 4^e degré en t , qui a été résolue par itération, dans le cas des quatre séries de catalyseur étudiées. Les résultats sont les suivants :

TABLEAU II

Catalyseur	1	2	3	4
T_{M_1}	40° C	30° C	30° C	30° C
E	7 200 $\pm$ 1 000	7 900 $\pm$ 1 000	7 400 $\pm$ 1 000	7 000 $\pm$ 1 000
t	2,1° $\pm$ 1°	1,5° $\pm$ 0,7°	2,4° $\pm$ 1,5°	6,6° $\pm$ 3,3°
Taux de conversion à T_{M_1}	1 %	1,2 %	1 %	3,4 %

Les points expérimentaux, après correction de $\frac{c}{c_1} t$, s'alignent très correctement sur une droite (voir fig. 5, relative au catalyseur de la série [1]).

Une application de la méthode des moindres carrés, d'une part sur nos résultats expérimentaux, d'autre part sur ces résultats corrigés selon la méthode développée ci-dessus, a donné les résultats suivants :

$$E_1 = 9\,000 \text{ calories par mole}$$

$$E_2 = 12\,600 \text{ calories par mole}$$

$$E = 7\,450 \text{ calories par mole}$$

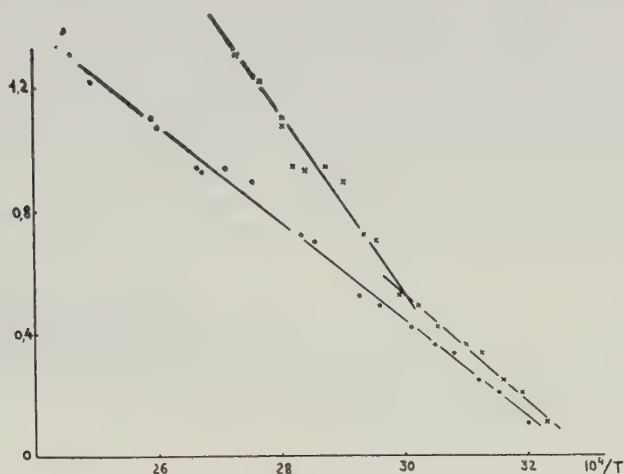


FIG. 5

Evolution de $\text{Log } c_t$ avec $1/T_0$

× : Points expérimentaux.

● : Points corrigés.

La somme des carrés des résidus relative aux points obtenus après correction est inférieure à celle relative aux points expérimentaux, montrant qu'aucune erreur systématique supplémentaire n'a été introduite en supposant la température des points actifs supérieure à celle mesurée.

Nous avons cherché la signification de cette température T_s . Dire que la surface catalytique est à une température supérieure

à celle mesurée au sein du catalyseur, donc au sein du gaz en contact avec le catalyseur, peut signifier qu'il existe entre ce gaz et la surface du granule de catalyseur une différence de température. S'il en est ainsi, la diffusion thermique à travers la couche laminaire entourant chaque granule est le processus limitant l'évacuation du flux de chaleur Φ produit par unité de temps dans le volume V de catalyseur.

Si T_M et T_G sont respectivement les températures du gaz et de la surface des granules, k_d le coefficient de transfert de chaleur dans la couche laminaire, Q la chaleur molaire d'hydrogénation du benzène, on a :

$$\Phi = c D_H \frac{p_B}{p_H} Q = k_d \rho a_h V (T_G - T_M)$$

c , D_H , p_B et p_H ont été définis à propos de l'équation I - 8.

La surface hydrodynamique ρa_h du catalyseur, par unité de volume du lit, peut être obtenue facilement par mesure, lors de la traversée d'un lit de catalyseur par un courant gazeux, de la différence de pression entre l'amont et l'aval du lit (49). La valeur de ρa_h a été déterminée pour un échantillon de catalyseur de la série 4, en faisant traverser le lit de catalyseur par un courant d'hydrogène. La valeur obtenue est de l'ordre de 90 cm² par cm³ de catalyseur. Le coefficient k_d peut être calculé à partir du facteur de transfert de chaleur J_h défini par COLBURN et CHILTON et de l'expression approchée de ce facteur donnée par WILKE et HOUGEN (50).

On a en effet :

$$J_h = \left(\frac{k_d}{C_p G} \right) \left(\frac{C_p \mu}{k} \right)^{2/3}$$

et on peut prendre pour J_h l'expression

$$J_h = 1,95 \left(\frac{D_p G}{\mu} \right)^{-0,51}$$

dans le cas où le nombre de Reynolds est inférieur à 350. Dans ces formules

C_p est la chaleur spécifique du gaz,

G le débit massique du gaz en gramme par cm³ et par seconde,

- μ la viscosité du gaz,
 k la conductibilité thermique du gaz,
 D_p le diamètre moyen des particules.

Compte tenu de nos valeurs expérimentales, $T_G - T_M$ est de l'ordre de $0,03^\circ$ pour T_M voisin de 30°C .

La température de la surface des granules est donc très sensiblement celle du gaz. Cependant, du fait de la faible conductibilité thermique du support du catalyseur, il se peut qu'une hétérogénéité thermique apparaisse dans chaque granule, le centre de ces granules étant nettement plus chaud que la surface. Nous avons donc essayé de calculer la répartition de température au sein des granules en supposant ces granules sphériques et en admettant que la réaction d'hydrogénation du benzène est d'ordre zéro.

A travers une sphère de rayon r , le flux thermique qui passe est

$$\Phi = 4 \pi r^2 J \quad (\text{I} - 9)$$

où
$$J = -\lambda \frac{d\theta}{dr}$$

λ est la conductibilité thermique du granule et θ la différence entre la température T à $r = r$ et la température T_ρ à $r = \rho$, à la paroi du granule. Si k est le nombre de moles de cyclohexane produites par unité de temps et de volume de catalyseur à l'endroit où la température est T , et si Q est la chaleur molaire d'hydrogénation, on peut écrire :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\theta}{dr} \right) = - \frac{k Q}{\lambda} \quad (\text{I} - 10)$$

Puisque k est supposé ne dépendre que de T , pour $r = \rho$, k vaudra k_ρ relatif à T_ρ et on peut écrire :

$$k = k_\rho \exp \left\{ - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_\rho} \right) \right\} \sim k_\rho \left(1 + \frac{E \theta}{RT_\rho^2} \right) \quad (\text{I} - 11)$$

En posant $\theta_E = \frac{RT_\rho^2}{E}$ et $\frac{k_\rho Q}{\lambda} \frac{E}{RT_\rho^2} = \alpha^2$ (I - 12)

l'équation (I - 10) devient :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\theta}{dr} \right) + \alpha^2 \theta = -\alpha^2 \theta_E \quad (\text{I} - 13)$$

Puisque T_ρ est une constante, θ_E est constante et (I - 13) peut s'écrire :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d(\theta + \theta_E)}{dr} \right) + \alpha^2 (\theta + \theta_E) = 0 \quad (\text{I} - 14)$$

qui a pour solution :

$$\theta = \theta_E \left(\frac{\rho}{r} \frac{\sin \alpha r}{\sin \alpha \rho} - 1 \right) \quad (\text{I} - 15)$$

La valeur moyenne de θ , relative au granule vaudra :

$$\theta_m = \frac{3}{4 \pi \rho^3} \int_0^\rho \theta \cdot 4 \pi r^2 dr \quad (\text{I} - 16)$$

$$\theta_m = \theta_E \left\{ \frac{3}{\alpha^2 \rho^2} \left(1 - \frac{\alpha \rho}{\text{tg } \alpha \rho} \right) - 1 \right\} \quad (\text{I} - 17)$$

Cette relation, en faisant un développement limité de $\text{tg } \alpha \rho$ limité au terme en $\alpha^7 \rho^7$ donne

$$\theta_m = \frac{\theta_E}{15} \left(\alpha^2 \rho^2 + \frac{2}{21} \alpha^4 \rho^4 \right) \quad (\text{I} - 18)$$

Or, dans le lit de catalyseur de volume V_c , de porosité ϵ , la valeur moyenne k_m de k , c'est-à-dire le nombre moyen de moles de cyclohexane produites par unité de temps et de volume du lit, vaut

$$k_m = cD_H \frac{p_B}{p_H} \frac{1}{V_c (1 - \epsilon)} \quad (\text{I} - 19)$$

D'autre part, compte tenu de la relation (11),

$$k_m = k_\rho \left(1 + \frac{\theta_m}{\theta_E} \right) \quad (\text{I} - 20)$$

Donc (I - 21)

$$\alpha^2 \rho^2 = k_\rho \frac{Q}{\lambda} \frac{\rho^2}{\theta_E} = cD_H \frac{p_B}{p_H} \frac{Q}{\lambda} \frac{1}{V_c (1 - \epsilon)} \frac{\rho^2}{\theta_E + \theta_m}$$

qui nous permet d'obtenir θ_m .

Dans nos conditions expérimentales, on obtient des valeurs de θ_m de l'ordre de quelques centièmes de degré.

On est donc amené à la conception d'un granule catalytique dont la température moyenne est très peu différente de celle du gaz entourant le catalyseur. La différence de température trouvée ne peut donc exister qu'entre les cristallites de nickel et la masse de granule. Elle varie vraisemblablement d'un agglomérat de nickel à l'autre et la différence de température moyenne t , traduction macroscopique des surchauffes locales microscopiques δ , est une moyenne de ces surchauffes locales.

Nous avons essayé d'évaluer approximativement, par une autre méthode, la valeur de cet écart supposé t entre la température moyenne de la surface et la température mesurée, c'est-à-dire la température du gaz en contact avec les granules catalytiques.

Pour cela, nous nous sommes servi d'une observation faite lors de la détermination du domaine de températures où dans nos conditions expérimentales la vitesse de déshydrogénation du cyclohexane commence à devenir sensible. La courbe calculée à partir des données thermodynamiques (51), donnant, en fonction de la température T , le taux de conversion à l'équilibre thermodynamique à cette température T , et la courbe expérimentale sont décalées en températures. Nous avons déterminé ces courbes expérimentales à différents débits (voir fig. 6) et porté, en fonction du flux de chaleur Φ , produit par unité de temps dans le catalyseur, la différence de température ΔT observée entre la courbe calculée et les courbes expérimentales, pour un taux de conversion donné. On obtient ainsi un faisceau de courbes dont les tangentes à

l'origine correspondent à des valeurs $(\frac{\Delta T}{\Phi})_{lim}$ variables avec le débit (voir fig. 7). Nous avons porté ces valeurs limites en fonction du débit et extrapolé à débit nul, donc dans des conditions où la phase gazeuse entourant les granules est en équilibre de composition avec la phase contenue dans les pores, elle-même à l'équilibre thermodynamique. On peut ainsi constater (voir fig. 8) que la

valeur de $(\frac{\Delta T}{\Phi})_{lim}$, dans les zones de débit gazeux où l'on

opère couramment, est très peu différente de la valeur de $(\frac{\Delta T}{\Phi})_{\text{lim}}$ extrapolée à débit nul. L'accroissement de $(\frac{\Delta T}{\Phi})_{\text{lim}}$ avec le débit peut s'expliquer par le fait qu'à débit croissant le réacteur ne fonctionne plus en réacteur intégral, comme il le fait à débit nul (condition qui équivaut à un temps de contact infini). De ce fait,

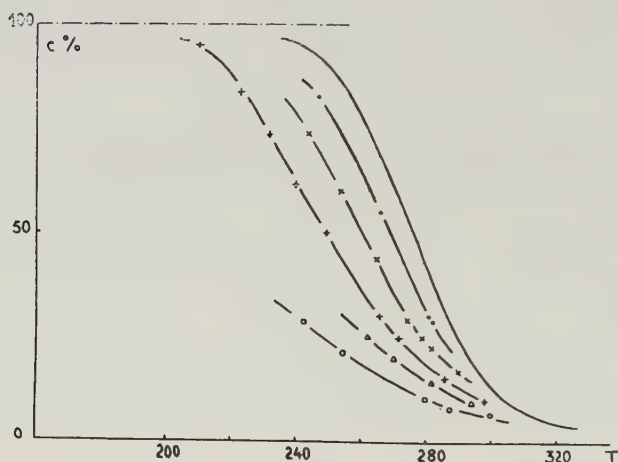


FIG. 6

Taux de conversion obtenu à différents débits en fonction de la température

- : Courbe thermodynamique.
- • — : Débit D_1 .
- × — : Débit D_2 .
- + — : Débit D_3 .
- △ — : Débit D_4 .
- o — : Débit D_5 .

le taux de conversion mesuré est systématiquement plus faible que le taux correspondant à l'équilibre thermodynamique, ce qui se traduit par un ΔT apparent supérieur au ΔT réel. Cependant,

on peut constater (voir fig. 8) que le $(\frac{\Delta T}{\Phi})_{\text{lim}}$, à plusieurs débits, ne commence à être très différent du $(\frac{\Delta T}{\Phi})_{\text{lim}}$ à débit nul qu'à partir d'un certain débit. En particulier, dans la zone de débits

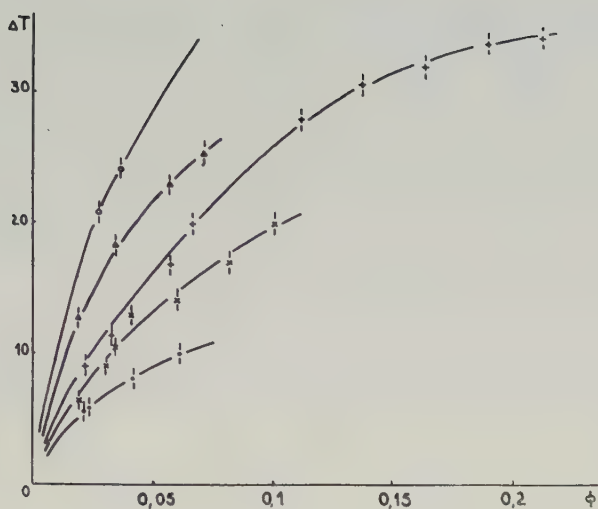


FIG. 7

Valeur de ΔT en fonction du flux thermique produit dans le réacteur
(en petites calories par seconde)

- • — : Débit D_1 .
- × — : Débit D_2 .
- + — : Débit D_3 .
- △ — : Débit D_4 .
- o — : Débit D_5 .

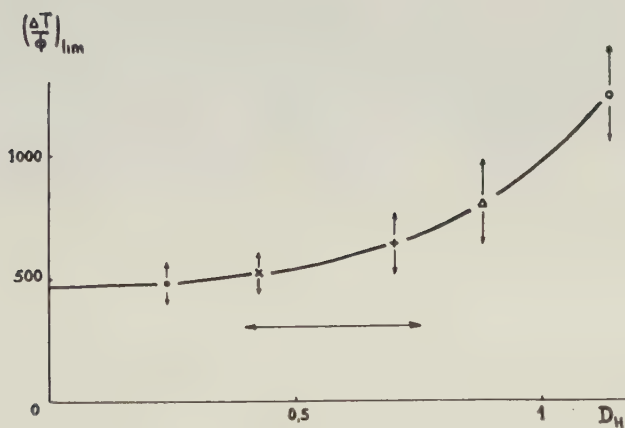


FIG. 8

Valeur de $(\frac{\Delta T}{\Phi})_{lim}$ en degré-seconde par petite calorie en fonction
du débit d'hydrogène en cm³/s. La double flèche horizontale
figure la zone de débits où l'on opère normalement.

où l'on opère à basse température (30° C à 80° C), cette différence est encore faible. En faisant l'hypothèse que $\left(\frac{\Delta T}{\Phi}\right)_{\text{lim}}$ varie peu avec la température où l'on travaille, on peut calculer les valeurs ΔT correspondant aux flux thermiques relatifs aux taux de conversion portés tableau II. Ces valeurs de ΔT sont portées tableau III. En comparant les valeurs de ΔT à celles de t , figurant tableau II, on obtient un accord satisfaisant.

TABLEAU III

Catalyseur	1	2	3	4
Δt	1,4°	1,6°	1,3°	4,6°
t	2,1° $\pm$ 1°	1,5° $\pm$ 0,7°	2,4° $\pm$ 1°	6,6° $\pm$ 3,3°

Il semble donc qu'on puisse prendre en considération l'hypothèse de surchauffes locales pour expliquer la forme des courbes d'Arrhénius que nous avons obtenues. De la même façon, on peut justifier, dans une certaine mesure, les observations faites par P. H. EMMETT et N. SKAU (19), R. N. PEASTE et R. B. PURDUM (63), A. JULIARD et C. HERBO (64) lors de l'hydrogénation du benzène. Ces différents auteurs observent, comme nous, un écart entre la courbe théorique calculée à partir de données thermodynamiques et la courbe expérimentale à différents débits, sans donner d'interprétation satisfaisante à ce phénomène.

CHAPITRE II

EMPOISONNEMENT DES CATALYSEURS

Disposant d'un moyen d'évaluer l'activité de notre catalyseur, nous avons entrepris des mesures à différents degrés d'empoisonnement.

Nous avons utilisé l'hydrogène sulfuré comme poison pour différentes raisons. D'une part, il nous est possible d'obtenir relativement facilement un produit de pureté correcte.

D'autre part, pour opérer en phase gazeuse, l'hydrogène sulfuré présente d'évidentes qualités de maniabilité. Enfin, l'empoisonnement qu'il provoque est irréversible (réf. 52 et 53) dans les conditions où nous opérons.

I. — PREPARATION DE L'HYDROGENE SULFURE

L'hydrogène sulfuré, destiné à l'empoisonnement du catalyseur est préparé par hydrolyse du sulfure d'aluminium, lui-même obtenu par réaction des éléments (54). Les principales impuretés du produit obtenu sont de l'eau et de l'air. Séché grossièrement

par passage dans deux pièges à garnissage plongés dans une saumure maintenue à -15°C , puis par traversée successive d'une colonne d'actigel et d'une colonne de perchlorate de magnésium, le gaz est piégé dans l'air liquide. Il est sublimé plusieurs fois dans un appareil en verre soudé, entre deux récipients plongés dans l'air liquide pour le récepteur, dans l'air très froid contenu par un Dewar dont le fond est rempli d'air liquide pour le sublimateur. Les têtes et les queues de sublimation sont éliminées, jusqu'à ce que début et fin de sublimation donnent des fractions dont la pression de vapeur au point triple est la même : 173,9 millimètres de mercure (55). Le produit est alors distillé au point triple vers le ballon de stockage. L'hydrogène sulfuré obtenu n'agit pas sur le mercure à la température ambiante, au moins tant que ce mercure n'a pas été en contact avec de l'oxygène ou de la vapeur d'eau.

II. — METHODES D'EMPOISONNEMENT

Deux méthodes d'empoisonnement ont été utilisées. Nous les désignerons dans la suite par méthode par gaz porteur et méthode par expansion. Dans les deux cas, le volume de poison mis en contact avec le catalyseur est évalué par mesure de la pression d'hydrogène sulfuré dans un volume connu.

1) Méthode par gaz porteur.

L'empoisonnement est réalisé par passage à travers le lit de catalyseur d'une quantité connue d'hydrogène sulfuré porté par un courant d'hydrogène. Le débit de ce courant d'hydrogène est mesuré à l'aide d'un débitmètre à fuite. Un bulle à bulle, rempli d'une solution d'acétate de plomb, permet l'évaluation de la quantité d'hydrogène sulfuré qui a traversé la cellule sans être fixée.

L'activité catalytique est déterminée avant le premier empoisonnement et après chaque empoisonnement. Afin d'obtenir, lors

de l'empoisonnement, une surface catalytique aussi reproductible que possible, on procède avant chaque adjonction d'hydrogène sulfuré, à un balayage d'une durée de vingt minutes environ. Cette valeur a été déterminée par évaluation du taux initial de conversion obtenu après balayage de la surface catalytique par un courant d'hydrogène de débit donné, pendant des temps plus ou moins longs. En portant ce taux en fonction du temps de balayage, on constate qu'après dix minutes de balayage environ le taux initial de conversion reste constant, ce qui sous-entend qu'après un tel balayage l'état de la surface est stabilisé.

2) Méthode par expansion.

On admet dans chaque cellule une quantité différente de poison. L'activité du catalyseur est ensuite déterminée et comparée à celle obtenue avec le même catalyseur non empoisonné. Chaque cellule n'est utilisée que pour un empoisonnement. Compte tenu des quantités de nickel contenues dans chaque échantillon de catalyseur, empoisonné ou non, et déterminées par analyse à la diméthylglyoxime, on peut obtenir l'évolution de l'activité relative du catalyseur avec la quantité de poison fixé par unité de masse de nickel.

Avant d'employer systématiquement cette méthode, nous avons vérifié que, d'une cellule à l'autre, le catalyseur non empoisonné avait la même activité catalytique par unité de masse de métal. Pour ce faire, on a préparé plusieurs cellules remplies de catalyseur provenant de la réduction d'un coprécipité de granulométrie 80 - 100 (type 2) et on a déterminé l'activité de chaque échantillon de catalyseur non empoisonné. On trouvera, tableau IV, les valeurs du taux de conversion $c_{93,33}$ défini dans la première partie comme représentant l'activité de l'échantillon de catalyseur étudié, ainsi que les masses de nickel contenues dans chaque cellule de mesure.

La reproductibilité des résultats est donc fort correcte, tant au point de vue du remplissage des cellules de mesure que des valeurs de l'activité massique spécifique des différents échantillons.

TABLEAU IV

Cellule	1	2	3	4	5
c_{0333}	$13,2 \pm 0,2$	$13,7 \pm 0,2$	$13,7 \pm 0,2$	$12 \pm 0,2$	$13,2 \pm 0,2$
m_{Ni} de en mg	184 ± 2	$187,5 \pm 2$	185 ± 2	178 ± 2	189 ± 2
$\frac{c_{0333}}{m} 10^2$	$7,18 \pm 0,3$	$7,33 \pm 0,3$	$7,41 \pm 0,3$	$6,85 \pm 0,3$	$6,98 \pm 0,3$

La valeur moyenne de $\frac{c_{0333}}{m}$ est de l'ordre de $7,15 \pm 0,3$, l'erreur relative étant de l'ordre de $\pm 4 \%$.

La technique d'empoisonnement est la suivante. La cellule de catalyse est soudée sur l'appareil servant aux empoisonnements par l'intermédiaire du tube S (voir fig. 2). On fait le vide à diffusion dans ce tube et, à l'aide d'un marteau magnétique, on brise la pointe de verre M. Puis on admet par expansion, la cellule étant conservée sous vide après élaboration du catalyseur, une quantité connue de poison. Pour ce, le catalyseur est étendu sur une grande surface afin que l'hydrogène sulfuré atteigne chaque granule sans avoir diffusé dans une couche de catalyseur. On suit l'évolution de la pression à la jauge de MacLeod. Quand cette pression devient stable, on scelle au chalumeau le rétrécissement R. Puis on mesure l'activité du catalyseur contenu dans la cellule, selon la méthode exposée en première partie.

III. — RESULTATS EXPERIMENTAUX

Deux séries de mesure ont été faites avec empoisonnement par expansion (catalyseurs 3 et 4), l'échantillon servant à déterminer l'activité du catalyseur non empoisonné, étant ensuite empoisonné par gaz porteur. De plus, deux séries de mesures avec

empoisonnement par gaz porteur ont été faites sur les échantillons 1 et 2.

Quelle que soit la méthode d'empoisonnement, nous avons observé, aux différents stades de l'empoisonnement, que les valeurs de l'énergie apparente d'activation, aux erreurs d'expériences près, restaient constantes et égales à celles mesurées sur le catalyseur neuf. D'autre part, la température de rupture reste la même, aux différents empoisonnements réalisés.

On trouvera, tableaux V, VI, VII, VIII, IX, X, les quantités d'hydrogène sulfuré V_{SH_2} en centimètres cubes envoyées sur le catalyseur, les valeurs des activités relatives, les valeurs des énergies apparentes d'activation E_1 et E_2 et de la température T_R de rupture. Ces résultats, pour les tableaux V, VI, VII, VIII, sont relatifs à divers empoisonnement réalisés par balayage sur une seule cellule. Pour les tableaux IX et X, ces résultats ont été obtenus, lors de l'empoisonnement par expansion, sur différentes cellules. Aussi a-t-on fait figurer, en plus, le poids du nickel contenu dans chaque cellule.

TABLEAU V

Empoisonnement par gaz porteur

Catalyseur n° 1 — Granulométrie 60-100

v_{SH_2} en cm^3	0	0,75	1,78	2,99	4,37
Activité	100	71	56,5	37,5	26
E_1 ($T < T_R$)	8 300	8 300	8 300	8 200	8 200
E_2 ($T > T_R$)		14 200	14 100	14 100	14 300
T_R	81,5°	83°	83,5°	83 5°	84°

TABLEAU VI
Empoisonnement par gaz porteur
Catalyseur n° 2 — Granulométrie 80 - 100
Masse de nickel : 188 mg

v_{SH_2} en cm^3	0	0,67	1,325	2,025	2,76	3,44	4,12	4,96
Activité	100	76	60	58	36	32	25	23
E_1	9 200	9 400	9 800	9 800	9 750	9 750	9 700	9 700
E_2				15 100	14 100	15 350	15 400	15 400
T_R				69,5°	75°	74°	73°	75°

TABLEAU VII
Empoisonnement par gaz porteur
Catalyseur n° 3 — Granulométrie 40 - 60
Masse de nickel : 280 mg

v_{SH_2} en cm^3	0	0,708	1,708	2,958	4,24	5,99	7,926
Activité	100	82	67	54	44	36	26
E_1	8 800	8 600	8 800	8 600	8 700	8 700	8 800
E_2	13 400	13 500	13 400	13 300	13 200	13 600	13 700
T_R	61°	61°	60,5°	60,5°	60°	59°	61°

TABLEAU VIII

Empoisonnement par gaz porteur

Catalyseur n° 4 — Granulométrie 60-80

Masse de nickel : 260 mg

v_{SH_2}	0	1,02	2,07	3,14	4,21
Activité	100	83	69	59	51
E_1	9 000	8 900	9 000	9 000	9 000
E_2	15 700	15 900	15 500	15 500	15 100
T_R	56°	55°	55°	53°	53°

REMARQUE. — Dans ces différentes séries d'empoisonnement par gaz porteur, le test à l'acétate de plomb est légèrement positif à partir du volume fixé correspondant à une activité moitié de l'activité initiale. Par comparaison avec l'effet produit par des mélanges hydrogène - hydrogène sulfuré connus, on peut estimer que 0,1 centimètre cube d'hydrogène sulfuré environ n'est pas fixé.

TABLEAU IX

Empoisonnement par expansion

Catalyseur n° 3 — Granulométrie 40-60

v_{SH_2}	0	1,215	2,66	3,96	3,62
m_{Ni} de en mg	281	287	271	278	280
Activité corrigée	100	69	39	20	17,5
E_1	8 900	9 050	8 950	8 300	8 300
E_2	12 500		12 500	16 200	13 600
T_R	70,5°	(84°)	70,5°	70,5°	83°

TABLEAU X
Empoisonnement par expansion
 Catalyseur n° 4 — Granulométrie 60-80

v_{SH_2}	0	0,972	1,845	2,65
m_{Ni} de	262	261	259	260
Activité corrigée	100	74	49,5	31
E_1	8 750	8 600	8 800	8 600
E_2	13 100		12 400	13 500
T_R	56°	(59°)	56°	50°

Nous avons donc mis en évidence deux types très distincts d'empoisonnement sur un même catalyseur, en faisant simplement varier les conditions d'empoisonnement. Un tel résultat ne peut s'expliquer en admettant, dans un cas, une surface catalytique homogène, dans un autre cas, une surface hétérogène, puisque les échantillons de catalyseurs sont de même structure dans les deux cas. Pour la même raison, la théorie de WHEELER ne peut être invoquée pour justifier nos résultats. En effet, pour une réaction donnée, la forme des courbes prévues par WHEELER varie avec les valeurs prises par un facteur h contenant des paramètres relatifs à la structure poreuse du catalyseur. Pour passer d'une courbe de type a à une courbe de type b, ce facteur h doit varier considérablement, ce qui sous-entend une structure poreuse différente.

Nous sommes ainsi amené à envisager que le mode de fixation du poison à l'échelle moléculaire est responsable des différences observées. Nous avons, en conséquence, orienté nos efforts vers l'étude du mécanisme de la fixation du poison sur le catalyseur.

CHAPITRE III

ETUDE DE LA FIXATION DE L'HYDROGENE SULFURE SUR LE CATALYSEUR

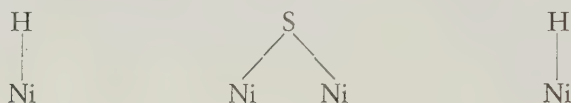
SELWOOD (56), dans le cadre d'un travail sur l'influence de divers adsorbats sur les propriétés magnétiques d'un catalyseur au nickel supporté par silice, du même type que celui que nous employons, a déjà étudié la chimisorption de l'hydrogène sulfuré.

L'appareillage utilisé pour la manipulation du gaz comprend classiquement : une installation de purification, une burette, un manomètre, une jauge de MacLeod et une cellule contenant un échantillon de catalyseur, : nickel supporté par silice. Le perméamètre basse fréquence, utilisé pour les mesures magnétiques, se compose d'un solénoïde primaire de 5 000 spires, alimenté sous 220 volts, 60 périodes, et de deux solénoïdes secondaires identiques entr'eux, montés en opposition. Un de ces solénoïdes entoure la cellule contenant l'échantillon étudié. Une force électromotrice, fonction de la susceptibilité magnétique du corps étudié, est induite dans le secondaire, redressée et enregistrée.

Une addition de gaz provoque une modification de la susceptibilité magnétique χ_0 de l'échantillon étudié. Cette modification a deux origines: D'une part, l'effet thermique résultant de la fixation du volume de gaz considéré provoque une modification temporaire de la susceptibilité magnétique, χ_T étant constant.

Cette modification cesse au retour à l'équilibre thermique. D'autre part, les échanges électroniques entre catalyseur et adsorbat provoquent un effet permanent. On porte cette modification permanente, rapportée à la susceptibilité magnétique initiale de l'échantillon, en fonction du volume de gaz fixé, ce volume étant, la plupart du temps, rapporté à l'unité de masse de métal.

DEN BESTEN et SELWOOD, (57) ont montré que la pente de l'isotherme relative à la fixation d'hydrogène sulfuré sur nickel supporté par silice est sensiblement double (à $\pm 5\%$) de celle relative à la fixation d'hydrogène. De plus, le gaz en équilibre avec le catalyseur est de l'hydrogène. DEN BESTEN et SELWOOD, à partir de ces résultats, proposent pour la fixation de l'hydrogène sulfuré le schéma suivant :



Il nous a semblé intéressant de reprendre cette étude, mais en réalisant nos adjonctions successives d'hydrogène sulfuré selon une méthode légèrement différente de celle employée par DEN BESTEN et SELWOOD

I. — METHODE EXPERIMENTALE

Les échantillons de catalyseur employés dans cette étude sont obtenus de la même façon que ceux destinés à la mesure de l'activité catalytique à différents stades d'empoisonnement (voir chap. I). Seule la forme des cellules utilisées est différente (voir schéma fig. 9).

L'appareil utilisé pour les mesures magnétiques a été mis au point par notre camarade de laboratoire G. MARTIN (58), que nous tenons tout particulièrement à remercier ici pour l'aide importante qu'il nous a apportée.

Cet appareillage se compose d'un pont de Wheatstone alimenté en courant haute fréquence (450 kilohertz pour nos mesures). Ce pont est constitué par deux résistances et deux selfs. L'une de ces selfs entoure la cellule contenant l'échantillon de catalyseur. L'autre, variable, permet d'équilibrer le pont.

Le principe des mesures est le suivant :

Le pont étant mis à l'équilibre, l'introduction, dans la self de mesure, de la cellule contenant le catalyseur provoque un déséquilibre proportionnel à la susceptibilité magnétique χ_0 de l'échantillon. On remet alors le pont à l'équilibre en jouant sur la self variable constituant une autre branche du pont. On admet alors un volumè connu de gaz dans la cellule contenant le catalyseur.

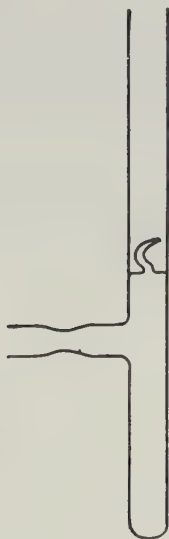


FIG. 9

Cellule destinée à l'étude de la fixation de l'hydrogène sulfuré sur le catalyseur

Ce volume est évalué par mesure à la jauge de MacLeod de la pression du gaz dans un volume (1) étalonné ; cette pression, initiale est de l'ordre de 2 à 3 mm de Hg. Après cette mesure, on met le volume (1) en communication avec la cellule contenant le catalyseur et on suit l'évolution de la pression en fonction du temps. Lorsque l'équilibre de pression est sensiblement atteint, on isole la cellule du volume (1) et on fait le vide dans ce volume (1) avant d'y introduire une autre quantité d'hydrogène sulfuré.

Cette façon de procéder, différente de celle utilisée par P. W. SELWOOD et DEN BESTEN (57), nous permet d'admettre

sur le catalyseur des quantités relativement importantes d'hydrogène sulfuré sans être gêné, après l'adjonction d'une certaine quantité de poison, par des pressions d'équilibre importantes, ainsi que le signalent ces auteurs.

Parallèlement à l'évolution de la pression, on suit celle de la susceptibilité magnétique de l'échantillon de catalyseur, et l'on porte la modification permanent relative χ / χ_0 de la susceptibilité magnétique du catalyseur en fonction du volume v de gaz fixé, rapporté à 1 gramme de métal. Le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre de pression varie avec la quantité d'hydrogène sulfuré déjà fixée. Cependant, il est toujours au moins égal à celui nécessaire à l'atteinte d'une valeur constante de la susceptibilité magnétique.

II. — RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les résultats obtenus mettent en évidence un volume critique v_c d'hydrogène sulfuré, par gramme de nickel, en deçà et au-delà duquel ce gaz se comporte de façon différente vis-à-vis du catalyseur.

Pour des volumes de gaz fixés, inférieurs à v_c , lors de l'adjonction d'une quantité d'hydrogène sulfuré la pression baisse constamment jusqu'à atteinte de l'équilibre (voir fig. 10, courbes 1 à 4).

La pression d'équilibre augmente avec la quantité de gaz fixée, passant de quelques 10^{-4} à 1 millimètre de mercure environ pour v voisin de v_c . Le temps nécessaire à l'obtention de la pression d'équilibre, relativement court, varie entre quinze minutes pour les premiers volumes fixés à quelques heures pour v proche de v_c .

Lorsque le volume d'hydrogène sulfuré fixé est supérieur au volume critique, pendant la fixation d'un incrément la pression diminue, passe par un minimum, puis augmente lentement (voir fig. 10, courbes 5 à 7).

Le gaz qui occupe l'espace libre au-dessus du catalyseur, non condensable dans l'air liquide, est très vraisemblablement de

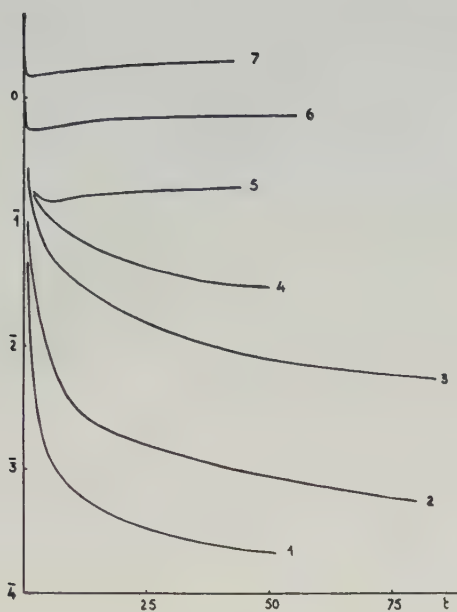


FIG. 10

Evolution du logarithme de la pression en fonction du temps, lors de l'adjonction d'hydrogène sulfuré sur le catalyseur.

l'hydrogène, comme l'ont déjà constaté DEN BESTEN et SELWOOD (57)

Pour des volumes v compris entre v_c et $2 v_c$ environ, la pression d'équilibre est telle que le volume d'hydrogène dégagé est égal, aux erreurs d'expérience près (1 % environ), au volume d'hydrogène sulfuré, mis en jeu lors de l'adjonction considérée. Cette observation diffère de celle faite par DEN BESTEN et SELWOOD. Ces auteurs signalent, en effet, qu'à l'équilibre, atteint selon eux quinze à vingt minutes environ après l'admission du volume d'hydrogène sulfuré considéré, les volumes d'hydrogène dégagés approchent, puis dépassent le volume d'hydrogène sulfuré admis. Ce désaccord peut être attribué soit à l'emploi de méthodes expérimentales différentes, soit, plus vraisemblablement, à la petitesse du temps au bout duquel DEN BESTEN et SELWOOD considèrent l'équilibre réalisé. Pour notre part, c'est seulement après des périodes variant entre une dizaine d'heures (pour $v \neq v_c$) et quelques jours (pour v de l'ordre de $2 v_c$) que nous n'avons plus

observé de variations sensibles de pression. Au-delà de volumes de l'ordre de $2 v_c$, la quantité d'hydrogène dégagée semble être inférieure à la quantité d'hydrogène sulfuré introduit, malgré des temps de contact de quatre à cinq jours. Cependant, étant donné la lenteur extrême de la remontée de pression, il est très difficile d'affirmer qu'au bout de ce temps, l'équilibre est ou non atteint.

Nous avons porté, en fonction de la quantité totale d'hydrogène sulfuré mise en contact avec le catalyseur, la quantité d'hydrogène fixée par ce catalyseur, cette représentation mettant nettement en évidence le volume v_c et les différents domaines cités ci-dessus (voir fig. 11).

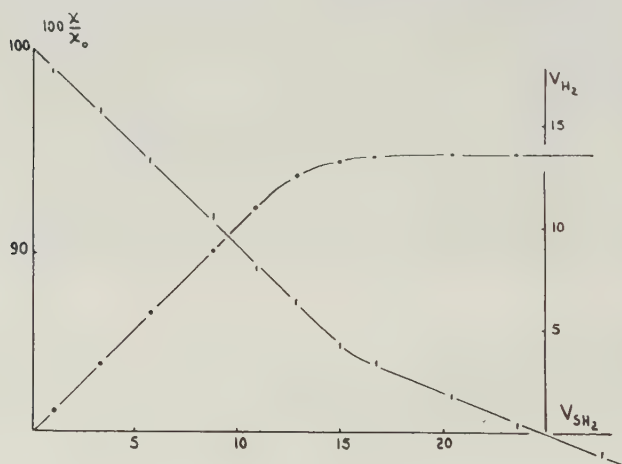


FIG. 11

Evolution du volume d'hydrogène fixé sur le catalyseur (— • —) et de la susceptibilité magnétique (— | —) de l'échantillon, en fonction du volume d'hydrogène sulfuré mis en contact avec le catalyseur.

Les résultats obtenus par KEMBALL (59) semblent plus en accord avec les nôtres. Cet auteur a observé l'adsorption complète des premiers volumes d'hydrogène sulfuré mis en contact avec un film de nickel, puis a constaté qu'à volume croissant d'hydrogène sulfuré, le soufre seul est fixé par le métal. L'hydrogène formé quitte la surface à une vitesse sensiblement égale à celle de fixation de SH_2 .

Les résultats obtenus par voie magnétique confirment l'existence d'un volume critique d'hydrogène sulfuré, volume du même ordre de grandeur que celui mis en évidence par mesures de pressions. Les points représentant la susceptibilité relative χ / χ_0 de l'échantillon de catalyseur, en fonction du volume v d'hydrogène sulfuré par gramme de métal mis en contact avec le catalyseur, s'alignent sur deux droites (voir fig. 11). Si l'on attribue la valeur 1 à la pente de la droite obtenue dans les mêmes conditions en fixant de l'hydrogène sur un même échantillon de catalyseur, les pentes des deux droites relatives à la fixation d'hydrogène sulfuré valent sensiblement 2 pour v inférieur à v_c et 1 pour v supérieur à v_c . La valeur obtenue pour v inférieur à v_c ne fait que confirmer les résultats obtenus par SELWOOD et DEN BESTEN. Quant à la valeur obtenue à v supérieur à v_c , si l'on se souvient qu'il se dégage sensiblement autant d'hydrogène qu'il a été mis en jeu d'hydrogène sulfuré lors de l'adjonction de l'incrément considéré, on peut admettre que seule la fixation du soufre en est responsable. On aurait donc ainsi un argument en faveur de l'hypothèse de fixation indépendante en soufre et hydrogène de l'hydrogène sulfuré mis en contact avec le catalyseur, soufre et hydrogène ayant, du point de vue magnétique, un effet sensiblement analogue (sans pouvoir, d'ailleurs, préciser le mode exact de fixation de l'hydrogène et du soufre).

Il est très difficile de préciser selon quelle cinétique l'hydrogène sulfuré se fixe sur le catalyseur. En effet, la méthode de mesure de pression par lecture à la jauge de MacLeod est beaucoup trop lente pour nous permettre de suivre l'évolution de la pression en fonction du temps, lorsque v est inférieur à v_c . Et pour v supérieur à v_c , le dégagement d'hydrogène, consécutif à la fixation de l'hydrogène sulfuré, perturbe le phénomène. L'évolution de la pression globale en fonction du temps est alors le résultat de deux phénomènes évoluant en sens inverse : disparition d'hydrogène sulfuré et dégagement d'hydrogène.

Cependant, dans une expérience séparée, nous avons constaté que, pour v de l'ordre de $1,3 v_c$, la diminution de pression globale, observée pendant les premières minutes suivant la mise en communication du volume (1) rempli d'hydrogène sulfuré et de la cellule contenant le catalyseur en équilibre avec de l'hydrogène provenant de l'adjonction précédente d'hydrogène sulfuré, est due presque uni-

quement à la fixation du SH_2 seul. Pour ce faire, nous avons mis en communication le volume (1) rempli d'hydrogène sulfuré sous une pression de 2,7 millimètres de mercure, avec le tube contenant le catalyseur en équilibre avec de l'hydrogène sous une même pression, pendant une minute, puis trois minutes, puis cinq minutes, en isolant le volume (1) et le tube contenant le catalyseur après chacune de ces périodes de contact. En condensant l'hydrogène sulfuré existant dans le volume (1) isolé, après une période de contact, et en mesurant la pression d'hydrogène résiduelle, il est possible de déterminer la quantité d'hydrogène sulfuré fixée et celle d'hydrogène dégagée. On a porté, figure 12, en fonction du temps, d'une part le pourcentage de l'hydrogène sulfuré mis en jeu fixé sur le catalyseur, et d'autre part, le pourcentage de l'hydrogène dégagé. On peut ainsi constater que, dans les premières minutes, la fixation de l'hydrogène sulfuré est responsable de l'évolution de la pression totale en fonction du temps. D'autre part, la remontée de pression, à partir d'un temps assez long, au moins égal à quatre fois le temps correspondant au minimum de pression, est due quasi-exclusivement au dégagement d'hydrogène, l'hydrogène sulfuré étant alors fixé presque en totalité.

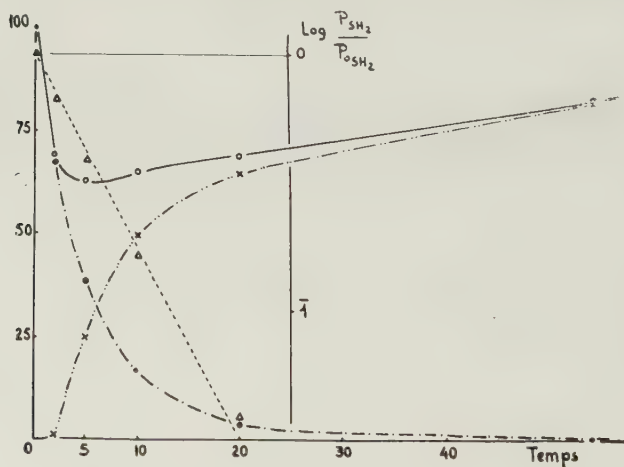


FIG. 12

Evolution en fonction du temps de la pression d'hydrogène sulfuré (— . — o —), de la pression d'hydrogène (— x —), de la pression totale (— o —) et du logarithme de $P_{\text{SH}_2} / P_{0\text{SH}_2}$.

Enfin, en portant, en fonction du temps, le logarithme de la pression d'hydrogène sulfuré, les points obtenus s'alignent, mettant ainsi en évidence une loi d'évolution du type :

$$\log p_0 / p = k t$$

Compte tenu de cette loi d'évolution de pression, et du fait que la pression globale, pendant les premières minutes de contact entre le catalyseur et l'hydrogène sulfuré, correspond sensiblement à l'évolution de la seule pression de ce gaz, nous avons rapporté la vitesse de fixation de l'hydrogène sulfuré à la valeur de $R = \log p_0 / p_1$, calculé pour chaque incrément. Cette représentation de la vitesse de fixation a été étendue pour les incréments correspondant à des volumes v inférieurs au volume critique. p_0 et p_1 sont les pressions dans l'ensemble : volume (1) et volume (2) de la cellule contenant le catalyseur, respectivement au moment de l'ouverture du robinet séparant (1) et (2) et après une minute de contact ; p_0 est calculée à partir de la pression p_{n+1}^0 d'hydrogène sulfuré de l'incrément numéro $n + 1$, mesurée dans le volume (1) avant mise en communication avec la cellule contenant le catalyseur, et de la pression p_n d'hydrogène existant à l'équilibre après adjonction de l'incrément numéro n . Compte tenu des valeurs v_1 et v_2 des volumes (1) et (2), on a :

$$P_0 = \frac{P_{n+1}^0 v_1 + P_n v_2}{v_1 + v_2}$$

p_1 est mesuré à la jauge de MacLeod.

La valeur de $\log p_0 / p_1$, sans représenter exactement la vitesse de fixation de l'hydrogène sulfuré à différents stades d'empoisonnement, doit varier comme cette vitesse et nous donner ainsi une idée de son évolution

Nous avons opéré, en fonction du volume d'hydrogène sulfuré mis en contact avec le catalyseur, les valeurs de R . Pour un volume fixé, inférieur au volume critique, R diminue rapidement à v croissant, pour atteindre, lorsque v devient supérieur à ce volume critique, une valeur sensiblement constante, faible certes, mais non négligeable devant celle observée à volume voisin par limite inférieure du volume critique.

III. — INFLUENCE SUR LA FIXATION DE L'HYDROGENE SULFURE DE GAZ PREABSORBE SUR LA SURFACE

Par étude de fixation d'hydrogène sulfuré sur le catalyseur, on a mis en évidence deux domaines où les vitesses de fixation sont différentes.

Cette différence provient vraisemblablement du fait qu'en deçà et au-delà du volume critique, l'hydrogène sulfuré est mis en contact avec des surfaces différentes. En deçà du volume critique, on peut admettre qu'il y a fixation sur une surface de nickel, tandis qu'au-delà du volume critique, cette surface est occupée par les produits de la réaction de sulfuration (Hydrogène et soufre, si l'on admet le mécanisme de fixation dissociative de l'hydrogène sulfuré).

Afin de mettre en évidence l'influence sur la fixation d'hydrogène sulfuré de l'occupation de la surface et de la nature du produit préfixé, on a procédé à des expériences de fixation d'hydrogène sulfuré sur des surfaces ayant adsorbé, soit de l'hydrogène, soit de l'oxygène. Les échantillons de catalyseur utilisés dans ces expériences proviennent d'une même opération de réduction d'une fraction de granulométrie 30 - 40 d'un coprécipté type 4. L'oxygène et l'hydrogène employés sont des gaz de pureté U, fournis par l'Air Liquide. Chaque expérience comprend trois phases distinctes :

- Fixation du gaz de première adsorption : oxygène ou hydrogène, jusqu'à atteinte d'une pression d'équilibre relativement élevée et telle que la fixation de l'incrément suivant se fasse à vitesse quasi-nulle ;
- Désorption et mesure d'une quantité de gaz, telle que la pression d'équilibre après désorption soit de l'ordre de quelques 10^{-2} millimètre de mercure ;
- Fixation d'hydrogène sulfuré.

Dans ces différentes phases, on suit, pour chaque incrément, l'évolution de la pression et de la susceptibilité magnétique. Les divers échantillons étudiés contiennent sensiblement la même masse de nickel et permettent ainsi une comparaison immédiate à partir des résultats bruts, résumés tableaux XI, XII, XIII.

TABLEAU XI
Cellule I — 330 mg de Ni

	Phase I					Phase II	
	Hydrogène U					Hydrogène désorbé	
Gaz admis	1,155	2,26	3,37	4,51	5,08	— 1,45 (4,65)	
Volume admis	36,5	10,8	6,3	3,4	1,4	1,2	
p_0/p_1	— 0,58 % par cm^3/g de Ni					— 1,2 %	
Pente de χ/χ_0							
Pression d'équilibre en mm Hg	$6 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-2}$	1,5	$6 \cdot 10^{-2}$	

Phase III				
Hydrogène sulfuré				
Gaz admis	1,18	2,39	3,56	4,62
Volume admis	1,9	1,25	1,10	1,05
p_0/p_1	— 1 %			
Pente de χ/χ_0	— 0,54 %			
Pression d'équilibre en mm Hg	1,8	3,2	3,7	3,5

TABLEAU XII
Cellule II — 326 mg de Ni

	Phase I									
	Oxygène									
Gaz admis										
Volume admis	1,06	1,36	2,48	4	5,1	6,4	7,5	9,1	10,6	11,9 13,3
p_0/p_1	34	15,6	9,5	9,8	5,4	3,2	2,3	1,2	1,4	1,2 1,3
Pente de χ/χ_0	— 1,08 % par cm^3/g Ni									
Pression d'équilibre en mm Hg	$2 \cdot 10^{-3}$ 10^{-3} $2 \cdot 10^{-3}$ $3 \cdot 10^{-3}$ $2 \cdot 10^{-3}$ $3 \cdot 10^{-3}$ $2,5 \cdot 10^{-3}$ $3,5 \cdot 10^{-3}$ $3,5 \cdot 10^{-3}$ $7 \cdot 10^{-3}$ $0,4$									

	Phase II		Phase III	
	Oxygène désorbé		Hydrogène sulfuré	
Gaz admis				
Volume admis	— 0,2		1,06	2,4 3,14 5,1
p_0/p_1			63,5	31 14 6,6
Pente de χ/χ_0			+ 0,1% par cm^3/g de Ni	
Pression d'équilibre en mm Hg	$2 \cdot 10^{-3}$		10^{-5} 10^{-4}	$1,5 \cdot 10^{-4}$ $7 \cdot 10^{-4}$

TABLEAU XIII
Cellule III — 322 mg de Ni

	Phase I						Volume critique : 4,88 cc
	Hydrogène sulfuré						
Gaz admis	0,43	1,26	1,90	2,81	3,72	4,48	
Volume admis	21	31	11,4	9,2	3,6		
P_0/P_1	— 1,02 % par cm ³ /g de Ni						
Pente de χ/χ_0	2 . 10 ⁻⁴	4 . 10 ⁻⁴	8 . 10 ⁻⁴	2 . 10 ⁻³	2 . 10 ⁻²	22 . 10 ⁻²	
Pression d'équilibre en mm Hg							

Gaz admis	Phase III				
	Hydrogène sulfuré				
Volume admis	5,62	7	8,22	9,5	
p_0/p_1	2,3	1,3	1,15	1,15	
Pente de χ/χ_0	— 0,53 % par cm^3/g de Ni				
Pression d'équilibre en mm Hg	1,75	3,25	3,5	3,3	

La comparaison des valeurs de p_0 / p_1 , relatives à la fixation de l'hydrogène sulfuré sur une surface vierge, sulfurée, oxydée ou ayant adsorbé de l'hydrogène, met en évidence deux types d'adsorption. L'une a lieu à grande vitesse (surface vierge ou oxydée), l'autre à vitesse plus faible (surface empoisonnée au-delà du volume critique ou occupée par une quantité d'hydrogène de l'ordre du volume critique). Dans ce dernier cas, il semble que l'hydrogène adsorbé (provenant de H_2 ou de SH_2) joue un rôle important relativement à la fixation ultérieure d'hydrogène sulfuré. En effet, que cette surface soit occupée par de l'hydrogène ou par les produits résultant de la fixation de SH_2 , les valeurs de p_0 / p_1 en fonction des volumes d'hydrogène sulfuré fixés durant la phase III sont très voisins (voir figure 13). On peut supposer que l'hydrogène, seul produit commun aux deux gaz fixés (hydrogène et hydrogène sulfuré), est lié à la surface plus faiblement que le soufre ou l'oxygène. En effet, différents auteurs signalent qu'après chimisorption de SH_2 , le soufre reste fixé à l'état de

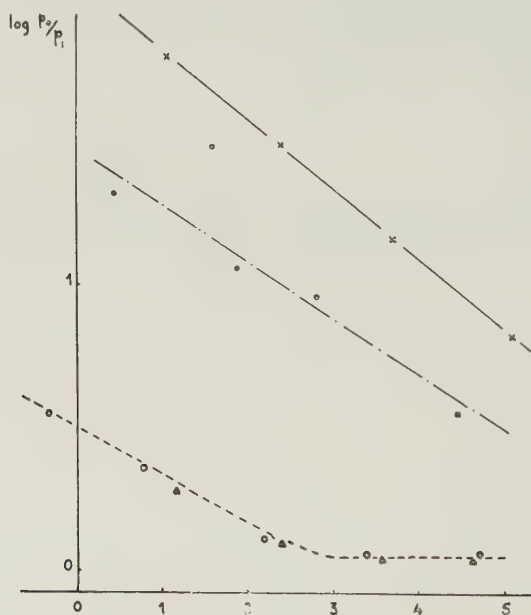
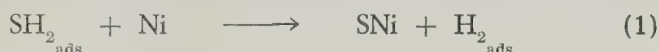


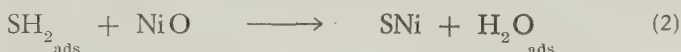
FIG. 13

Evolution, en fonction du temps, de $\text{Log } p_0/p_1$ pour une surface vierge ($\bullet$), pour des surfaces ayant fixé, avant SH_2 , de l'oxygène ($\times$), de l'hydrogène sulfuré ($\circ$) ou de l'hydrogène ($\triangle$).

sulfure (60), tandis qu'il est possible de récupérer par pompage au moins une certaine proportion de l'hydrogène qu'on peut fixer sur un catalyseur (61). Cet hydrogène peut alors former une sorte de couche protectrice autour de la surface catalytique. L'hydrogène sulfuré, mis en contact avec cet ensemble surface - hydrogène, doit, avant de réagir à la surface de nickel, déplacer l'hydrogène adsorbé. Par contre, le processus de fixation d'une molécule d'hydrogène sulfuré sur une surface oxydée peut être tout à fait semblable à celui relatif à la fixation de cette même molécule sur une surface vierge. Dans les deux cas, aucune couche protectrice n'entoure la surface, seule la nature de cette dernière change, modifiant seulement la réaction à la surface. On aurait, au lieu de (1) :



une réaction de type (2) :



l'eau formée trouvant place facilement sur la silice - support (on a vérifié, à ce sujet, que notre catalyseur peut fixer des quantités importantes d'eau sans que sa susceptibilité magnétique varie, ce qui peut s'expliquer par une fixation de l'eau sur la silice - support).

Un argument d'origine magnétique peut être avancé pour justifier l'hypothèse d'existence d'une couche adsorbée que l'hydrogène sulfuré doit traverser avant de réagir. Nous avons comparé les courbes d'évolution de la pression et de la variation de la susceptibilité magnétique en fonction du temps, lors de la fixation des divers incréments d'hydrogène sulfuré, et mis en évidence deux types d'allures relatives (voir figure 14).

Nous appellerons $\Delta \chi$ la modification de susceptibilité relative totale au temps t , $\Delta \chi_{\text{max}}$ l'amplitude maximum de $\Delta \chi$, p et p_0 les pressions d'hydrogène sulfuré au temps t et zéro. Pour les fixations d'hydrogène sulfuré ayant lieu à grande vitesse (surface vierge ou oxydée), la courbe (1) d'évolution de $\Delta \chi / \Delta \chi_{\text{max}}$ est très voisine de celle (2) donnant l'évolution de p / p_0 en fonction du temps. La courbe (1) décroît même légèrement plus vite que la courbe (2) ; ce phénomène n'a d'ailleurs rien d'anormal, puisque l'effet thermique dû à la fixation de l'hydrogène sulfuré s'ajoute à l'effet électronique pur et augmente cet effet, surtout pendant

les premiers instants de la fixation. Par contre, pour des fixations d'hydrogène sulfuré ayant lieu lentement au-delà du volume critique pour une surface sulfurée, ou pour une surface ayant fixé de l'hydrogène), la courbe (1) décroît beaucoup plus lentement que la courbe (2). Cet écart pourrait s'expliquer par le temps nécessaire à la molécule d'hydrogène sulfuré pour déplacer l'hydrogène et réagir à la surface du catalyseur, modifiant alors seulement la susceptibilité magnétique de l'échantillon.

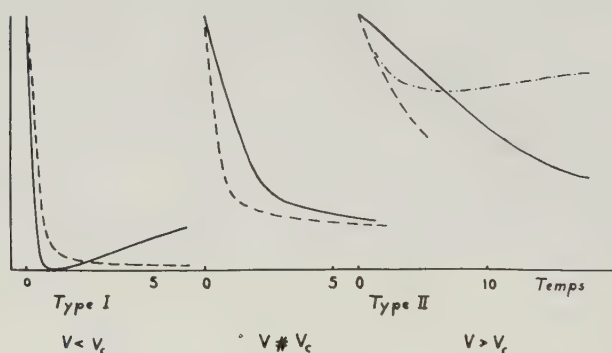


FIG. 14

Evolution, en fonction du temps, de $\Delta\chi/\Delta\chi_{\max}$ (—) et de p/p_0 (---), p , pression d'hydrogène sulfuré, dans différents états de surface catalytique.

A partir des résultats obtenus dans l'étude de la fixation de l'hydrogène sulfuré sur notre catalyseur, résultats d'ordre cinétique et résultats relatifs à l'influence de l'hydrogène fixé à la surface catalytique, nous allons tenter d'interpréter les allures différentes de nos courbes d'empoisonnement.

CHAPITRE IV

ESSAIS D'INTERPRETATION DES RESULTATS

Compte tenu des résultats relatifs à la fixation de l'hydrogène sulfuré sur notre catalyseur, nous allons tenter de justifier les deux formes de courbes d'évolution de l'activité catalytique obtenues expérimentalement.

I. — CAS DE L'EMPOISONNEMENT PAR EXPANSION

Dans l'hypothèse d'une surface catalytique homogène et si on admet que seules les surfaces vierges sont catalytiquement actives, à un recouvrement θ de la surface correspond une activité :

$$a = 1 - \theta \quad (\text{IV} - 1)$$

On peut donc s'attendre à une décroissance linéaire de l'activité catalytique en fonction de la quantité de poison fixé sur la surface, à la condition que l'empoisonnement se réalise de façon idéale, c'est-à-dire que le poison ne se fixe que sur les parties vierges du catalyseur à l'exclusion de tout autre site déjà empoisonné. Si, par contre, on admet que le poison se fixe en parallèle sur des surfaces vierges et des surfaces déjà polluées, l'action empoisonnante d'un volume donné d'hydrogène sulfuré est alors pondérée par un facteur F inférieur à un et diminuant à θ croissant puisque les fixations non empoisonnantes augmentent avec θ . On conçoit,

dans ces conditions, que, sans supposer une hétérogénéité de la surface catalytique, on peut obtenir des courbes d'évolution de l'activité catalytique qui s'éloignent de plus en plus de leur tangente à l'origine, à quantité de poison fixé croissante. D'ailleurs, cette tangente à l'origine n'est autre que la droite d'empoisonnement idéal puisqu'elle traduit, de $\theta = 0$ à $\theta = 1$, la fixation du poison dans les conditions initiales de la surface, lorsque chaque molécule fixée est effectivement empoisonnante. Pour un incrément déterminé, le rapport entre les quantités de poison réellement empoisonnant et non empoisonnant dépend du rapport des constantes de vitesse de fixation dans ces deux états respectifs, et des aires libres et empoisonnées

Expérimentalement, nous avons observé que la quantité minimum d'hydrogène sulfuré, obtenue par extrapolation à activité nulle de la tangente à la courbe d'activité catalytique est du même ordre de grandeur que le volume critique mis en évidence par voie magnétique et par mesure de pression (méthode - type B.E.T.). D'autre part, pour un volume d'hydrogène sulfuré fixé, supérieur au volume critique, le soufre se fixe à une vitesse relativement faible, et le rapport $R : \log p_0 / p_1$ reste sensiblement indépendant de la quantité totale d'hydrogène sulfuré fixé. A partir de ces observations, nous avons émis l'hypothèse qu'au-delà du volume critique toute la surface catalytique est empoisonnée et que le soufre se fixe sur des parties inactives du catalyseur. Ceci nous permet d'avoir une idée de la constante de vitesse de fixation du poison sous forme non empoisonnante. De la même façon, pour les premiers incréments, la fixation d'hydrogène sulfuré se produit sur une surface vierge et, en extrapolant à recouvrement nul, on peut évaluer la constante de vitesse de fixation empoisonnante. En faisant l'hypothèse supplémentaire que ces constantes se conservent à recouvrement compris entre 0 et 1, on peut évaluer le facteur de pondération F et l'écart entre la droite d'empoisonnement idéal et la courbe expérimentale.

Nous avons essayé d'évaluer cet écart. Les valeurs calculées, bien qu'en excellent accord avec l'expérience, sont cependant données sous toute réserve, une des hypothèses servant à les obtenir n'ayant pu être vérifiée. Nous admettons, en effet, que le processus de fixation de l'hydrogène sulfuré suit une loi du premier ordre, quoique cette loi n'ait été observée qu'au-delà

du volume critique Si on appelle k_E et k_N les constantes de vitesse de fixation empoisonnante et non empoisonnante, en moles par atmosphère, par centimètre carré et par seconde, on écrit :

$$- \frac{dn_E}{dt} = k_E P_{SH_2} S (1 - \theta) \quad (IV - 2)$$

$$- \frac{dn_N}{dt} = k_N P_{SH_2} S \theta \quad (IV - 3)$$

$$(IV - 4)$$

$$\text{avec } dn = dn_E + dn_N = -k_E (1 - \theta) + k_N \theta S P_{SH_2} dt$$

où dn_E , dn_N et dn sont les nombres de moles d'hydrogène sulfuré respectivement empoisonnantes, non empoisonnantes et totales qui disparaissent de la phase gazeuse pendant le temps dt . Dans ces équation, S est la surface totale active du catalyseur, et P_{SH_2} la pression d'hydrogène sulfuré, exprimée en atmosphère, existant au-dessus du catalyseur au temps t .

Si n_c est le nombre de moles de poison nécessaire pour empoisonner totalement la surface S , on peut écrire :

$$- \frac{dn_E}{n_c} = d\theta \quad (IV - 5)$$

Par combinaison de ces équations, il vient :

$$- \frac{n}{n_c} = \theta \frac{k_E - k_N}{k_E} - \frac{k_N}{k_E} \text{Log} (1 - \theta) \quad (IV - 6)$$

n représentant le nombre de molécules d'hydrogène sulfuré fixées par la surface catalytique (enlevées à la phase gazeuse) lorsque le recouvrement est θ . Compte tenu de (1), cette équation devient :

$$- \frac{n}{n_c} = \frac{k_E - k_N}{k_E} (1 - a) - \frac{k_N}{k_E} \text{Log} a \quad (IV - 7)$$

a étant l'activité du catalyseur, évaluée relativement à l'échantillon non empoisonné pris comme valeur 1. Reste, pour utiliser cette relation (IV - 7), à évaluer le rapport k_E / k_N .

Si nous considérons l'admission sur la surface d'un incrément de poison de volume assez faible pour qu'on puisse négliger les variations de θ au cours de la fixation de cet incrément, on peut intégrer facilement (IV - 4) Pour θ inférieur à 1, on aura :

$$(IV - 8)$$

$$\text{Log} \frac{n_0}{n} = \text{Log} \frac{p_0}{p} = \frac{RT}{V} S (k_E (1 - \theta) + k_N \theta) t$$

V étant le volume de l'appareillage de mesure, n_0 le nombre total de moles d'hydrogène sulfuré à fixer, donc existant à $t = 0$, n le nombre de moles occupant au temps t le volume V , n_0 et n correspondant respectivement aux pressions p_0 et p .

Le rapport des valeurs de $\log p_0 / p$ pour un même intervalle de temps t , dans des conditions de recouvrement déterminé ($\theta = 0$ et $\theta = 1$), nous donnera la valeur de k_E / k_N . Rappelons cependant que l'équation (IV - 8) n'a été vérifiée que pour $\theta = 1$ et qu'à $\theta < 1$, elle ne constitue, de toutes façons, qu'une approximation. Nous avons évalué, à partir de mesures - type B.E.T. faites sur des échantillons de catalyseur des séries 3 et 4, la valeur de k_E / k_N . Cette valeur, comprise entre 20 et 30, nous a permis, à partir de la droite d'empoisonnement idéal, de déterminer les courbes extrêmes d'évolution d'activité catalytique qui lui correspondent. On a porté (fig. 15), en fonction du volume

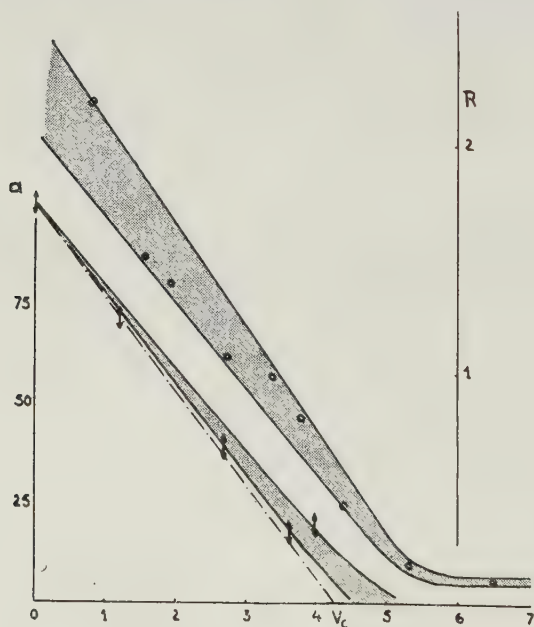


FIG. 15

Evolution, en fonction du volume d'hydrogène sulfuré mis en contact avec le catalyseur, de R (o), de l'activité relative calculée (—) et de l'activité mesurée (↓). La droite (— . —) correspond à l'empoisonnement dit idéal.

d'hydrogène sulfuré mis en jeu, la droite d'empoisonnement idéal, les valeurs de $R = \log p_0 / p_1$, les courbes extrêmes d'évolution d'activité catalytique et les résultats expérimentaux relatifs à un échantillon de catalyseur de la série 4.

A partir de la valeur de la quantité d'hydrogène sulfuré nécessaire à l'empoisonnement total « idéal » d'une quantité déterminée de nickel contenue dans le catalyseur. On peut déterminer la surface totale active de ce catalyseur. En supposant que chaque atome de nickel superficiel fixe un atome de soufre et que le nickel superficiel des agrégats correspond à une face de la maille cristalline du nickel, on obtient une valeur-limite inférieure de la surface active, de l'ordre de $2,5 \text{ m}^2$ par gramme de nickel. A partir de cette valeur, on peut avoir une idée de la vitesse de réaction exprimée en molécules de cyclohexane par cm^2 et par seconde. Par exemple, à $21,5^\circ$, pour un catalyseur de la série 3, on obtient une vitesse de l'ordre de $3,1 \cdot 10^{12}$ molécules par cm^2 et par seconde, chiffre en très bon accord avec ceux obtenus par BEECK et RITCHIE (47) — $2,5 \cdot 10^{12}$ à $21,5^\circ$ — et MADDEN et KEMBALL (48) — $2,9 \cdot 10^{12}$ à $21,5^\circ$ — obtenus sur des films de nickel. De plus, à partir de l'hypothèse exposée plus haut et relative à la fixation de SH_2 sur le nickel, on peut avoir une idée du diamètre moyen des agrégats de nickel existant dans le catalyseur. En supposant les agrégats sphériques et toute leur surface accessible au poison, on obtient une valeur du rayon de l'ordre de $125 \text{ \AA}$. Cette valeur doit cependant être supérieure à la valeur exacte. En effet, d'une part, la surface de $2,5 \text{ m}^2$ par gramme de nickel est une valeur inférieure, et d'autre part, une partie de la surface du catalyseur est noyée dans la silice-support. A titre de comparaison, les rayons moyens obtenus par G. MARTIN (58), sur des catalyseurs du même type que les nôtres par mesures magnétiques, sont de l'ordre de 25 à $40 \text{ \AA}$, et par rayons X, de 25 à $30 \text{ \AA}$ environ.

II. — CAS DE L'EMPOISONNEMENT PAR GAZ PORTE

De la même façon que dans l'hydrogénation du benzène, avant d'être fixée à la surface catalytique, une molécule d'hydrogène sulfuré devra :

- diffuser dans la couche laminaire entourant le granule de catalyseur,

- diffuser dans la porosité du granule,
- se fixer et réagir à la surface du solide.

Pour interpréter nos résultats expérimentaux, nous admettons que la fixation de l'hydrogène sulfuré suit une cinétique du premier ordre. ρ étant la masse volumique du catalyseur, a_h sa surface hydrodynamique par unité de volume, le nombre dn de molécules d'hydrogène sulfuré qui se fixe sur l'unité de volume de catalyseur pendant le temps dt , s'écrit :

$$dn = k \rho a_h p dt \quad (\text{IV} - 9)$$

p est la pression d'hydrogène sulfuré dans la phase gazeuse en contact avec le catalyseur. k est une constante globale de vitesse de fixation, rapportée à la surface hydrodynamique ρa_h de l'unité de volume de catalyseur.

Si on considère dans le lit catalytique, une couche d'abscisse z ($0 < z < Z$) d'épaisseur dz et de section unitaire, la conservation de la matière s'écrit :

$$J dt = \left(J + \frac{\partial J}{\partial z} dz - \frac{\partial n}{\partial t} dz \right) dt \quad (\text{IV} - 10)$$

où J est le flux qui traverse le plan d'abscisse z , en moles par cm^2 et par seconde et n le nombre de moles de gaz par cm^3 .

En supposant que la vitesse u du courant gazeux reste la même durant toute la traversée du lit de catalyseur, on a :

$$J = un \quad \text{et} \quad \frac{\partial J}{\partial z} = \frac{\partial n}{\partial t} = u \frac{\partial n}{\partial z} = - k \rho a_h p \quad (\text{IV} - 11)$$

L'équation (IV - 11) s'intègre immédiatement, compte tenu de $n = p / RT$, et donne :

$$p = p_0 \exp \left(- \frac{k \rho a_h RT}{u} z \right) = p_0 \exp \left(- \tau \frac{z}{Z} \right) \quad (\text{IV} - 12)$$

en posant :

$$\tau = \frac{k \rho a_h RT}{u} Z \quad (\text{IV} - 13)$$

Le nombre de moles dN adsorbées par la surface en un temps dt vaut :

$$dN = -dn = k \rho a_h p dt = k a_h p_0 \exp \left(- \tau \frac{z}{Z} \right) dt$$

et le nombre N fixé au temps t , par unité de volume de couche, pour un plan d'abscisse z :

$$N = k \rho a_h p_o t e^{-\tau \frac{z}{Z}} \quad (\text{IV - 14})$$

Parmi ces N moles fixées, seules N_θ sont empoisonnantes, occupant une fraction θ de la surface. En supposant que ce qui limite la fixation des molécules, empoisonnantes ou non, n'est plus la constante de vitesse k_E ou k_N , mais un phénomène différent, et dont nous discuterons plus loin la nature, on peut écrire :

$$\frac{dN_\theta}{dt} = (1 - \theta) \frac{dN}{dt} \quad (\text{IV - 15})$$

En appelant σ la surface occupée par une mole empoisonnante et a_c la surface active par gramme de catalyseur, on aura :

$$\theta = \frac{\sigma N_\theta}{\rho a_c} \quad (\text{IV - 16})$$

En combinant (IV - 15) et (IV - 16) et en intégrant, on obtient :

$$1 - \theta = \exp \left(- \frac{\sigma}{\rho a_c} N \right) = a \quad (\text{IV - 17})$$

activité relative de l'unité de volume de catalyseur, dans le plan d'abscisse z du lit catalytique.

L'activité moyenne du lit, y_m , vaut alors :

$$y_m = \frac{1}{Z} \int_0^Z a dz$$

En posant :

$$x = - \frac{\sigma}{\rho a_c} N = \sigma k \frac{a_h}{a_c} p_o t \exp \left(- \tau z/Z \right)$$

et $v = \sigma k \frac{a_h}{a_c} p_o t$, cette dernière équation devient :

$$y_m = \frac{1}{\tau} \int_v^{\infty} e^{-x} \frac{dx}{x} \quad (\text{IV - 18})$$

La quantité totale de poison envoyée sur le lit de catalyseur vaut :

$$q_0 = u t p_0 / RT$$

Elle est donc proportionnelle à v .

Pour vérifier la concordance entre la relation (IV - 18) et nos courbes expérimentales, nous avons calculé $y_m = f(v)$ pour différentes valeurs de τ , à partir d'une table des fonctions intégrales exponentielles (62). A partir des courbes obtenues, nous avons évalué v_a / v_{75} , v_{75} et v_a représentant les valeurs de v pour y_m valant 0,75 et a (a prenant les valeurs successives : 0,2, 0,25, 0,30, 0,35, 0,4, 0,45, 0,5 et 0,6). Puis nous avons porté les valeurs de ces rapports en fonction de τ . A partir des courbes expérimentales, on calcule q_a / q_{75} , q_{75} et q_a étant les quantités d'hydrogène sulfuré mises en contact avec le catalyseur lorsque les activités mesurées valent respectivement 75 % et a % de l'activité initiale (a prenant différentes valeurs comprises entre 0,25 et 0,6). En reportant les valeurs obtenues sur le diagramme calculé :

1) On vérifie que la courbe expérimentale appartient au réseau des courbes calculées à partir de (IV - 18), si les différentes valeurs de q_a / q_{75} donnent par intersection avec les courbes $v_a / v_{75} = \varphi(\tau)$, une seule et même valeur τ .

2) On obtient immédiatement τ (voir fig. 16).

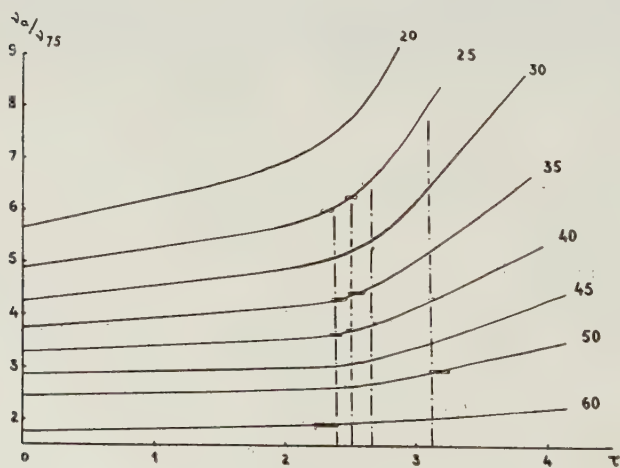


FIG. 16

Evolution, en fonction de τ , des rapports v_a/v_{75} . Les valeurs expérimentales de τ correspondent aux lignes mixtes verticales.

A partir de τ , on peut calculer v . En effet,

$$v = \sigma \frac{k a_h}{a_c} p_o t = \frac{\sigma}{\rho a_c} \left(k \rho a_h RT \frac{Z}{u} \right) \left(\frac{p_o}{RT} \frac{u t}{Z} \right) \quad (\text{IV - 19})$$

En se rappelant que $\tau = k \rho a_h RT Z / u$ et $u t p_o / RT = q_o$, si on admet que $Z \rho a_c$ vaut σq_c , q_c quantité critique de poison nécessaire à l'empoisonnement du lit de catalyseur, on a :

$$\frac{\sigma q_o}{Z \rho a_c} = \frac{q_o}{q_c} \quad (\text{IV - 20})$$

$$\text{et :} \quad v = \frac{q_o}{q_c} \tau \quad (\text{IV - 21})$$

Les différentes valeurs obtenues sur quatre échantillons de catalyseur sont résumées tableau XIV.

TABLEAU XIV

Série de catalyseur	1	2	3	4
Coprécipité d'origine	G. M. II	J. C. M. III	J. C. M. III	J. C. M. III
Granulométrie	60 - 100	80 - 100	40 - 60	60 - 80
τ	2,7	2,55	3,5	2,4
v expérimental pour $a = 0,5$	2,5	2,25	2,8	3,2
v calculé pour q relatif à $a = 0,5$	2	1	2,7	2,65
$k \rho a_h$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$

REMARQUE. — Le fait que tout l'hydrogène sulfuré envoyé par gaz porteur ne se fixe pas à la surface catalytique ne peut expliquer à lui seul la forme des courbes expérimentales obtenues. Une telle explication suppose, en effet, qu'une quantité d'hydrogène sulfuré, incompatible avec nos observations, traverse le catalyseur sans être fixée. De plus, la fixation partielle du poison n'est pas incompatible avec la théorie développée ci-dessus. En effet, à

partir de l'équation (IV-13), on peut calculer la quantité q d'hydrogène sulfuré réellement fixée dans le lit catalytique, au temps t :

$$q = \int_0^Z N dz = k \rho_{ah} p_0 t \int_0^Z e^{-\tau \frac{z}{Z}} dz$$

$$q = q_0 \left(1 - e^{-\tau} \right) \quad (\text{IV-22})$$

La quantité de poison qui traverse le lit, sans être fixée vaut $q_0 e^{-\tau}$. Compte tenu de la valeur de τ , la proportion de gaz non fixée est de l'ordre de 5 % de la quantité envoyée par gaz porteur, ce qui est en accord avec les évaluations expérimentales.

III. — MECANISMES D'EMPOISONNEMENT PROPOSES

A partir des valeurs de $k\rho_{ah}$, si on connaît ρ_{ah} , on peut calculer k , constante globale de vitesse de fixation de l'hydrogène sulfuré sur un catalyseur, en présence d'hydrogène, sous la pression atmosphérique. Comme nous l'avons développé, chapitre I, ρ_{ah} a été évalué pour un échantillon de catalyseur de la série 4. La valeur de k obtenue est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-5}$ moles par cm^2 et par seconde ($\rho_{ah} = 90 \text{ cm}^3$ par cm^3 du lit catalytique).

On peut comparer cette valeur à celle de la constante de diffusion de l'hydrogène sulfuré à travers la couche laminaire entourant le granule de catalyseur et ainsi déterminer si cette étape diffusionnelle limite ou non la vitesse globale de fixation. La constante k_g de diffusion dans la couche laminaire entourant les granules de catalyseur peut être obtenue à partir de l'expression du facteur de transfert de masse J_d défini par COLBURN et CHILTON :

$$J_d = \left(\frac{k_g M_m p_r}{G} \right) \left(\frac{\mu}{\rho D_A} \right)^{2/3}$$

et de l'expression approchée de ce facteur proposée par WILKE et HOUGEN pour des nombres de Reynolds inférieurs à 350 :

$$J_d = 1,82 \left(\frac{D_p G}{\mu} \right)^{-0,53}$$

Dans ces expressions,

- D_p représente le diamètre des granules en centimètre,
- M_m la masse moléculaire moyenne du gaz,
- G le débit massique du gaz traversant le lit, en gramme par cm^2 et par seconde,
- μ la viscosité du mélange gazeux,
- p_i la moyenne logarithmique des pressions du gaz inerte porteur, à la surface et dans la phase gazeuse,
- D_A le coefficient de diffusion de l'hydrogène sulfuré dans l'hydrogène,
- ρ la masse volumique du gaz.

Dans nos conditions opératoires, pour les différentes granulométries utilisées, on obtient des valeurs de k_g comprises entre $11 \cdot 10^{-4}$ et $17 \cdot 10^{-4}$ moles par cm^3 , atmosphère et seconde. Ces valeurs, très supérieures à celles obtenues expérimentalement pour k ($2 \cdot 10^{-5}$), montrent donc que la diffusion dans la couche laminaire entourant les granules ne limite pas la vitesse globale de fixation.

Quant au mécanisme de diffusion dans les pores des granules, il a lieu probablement en régime de Knudsen. En effet, le diamètre moyen des pores admis couramment pour une silice du type de celle qui constitue le support de notre catalyseur est de l'ordre de 30 à 200 Å (réf. 6), donc largement au dessous du libre parcours moyen de molécules du type de l'hydrogène sulfuré (environ 1 000 Å). Par conséquent, la diffusion du poison dans les pores doit se faire sensiblement de la même façon lors de l'empoisonnement par expansion ou de l'empoisonnement par gaz porteur. Il est donc assez peu vraisemblable de voir en cette phase de diffusion, le processus élémentaire responsable des différences entre la fixation du poison dans les deux modes d'empoisonnement.

Il est probable que la différence profonde qui existe entre les deux types d'empoisonnement provient de l'existence d'une couche d'hydrogène à la surface, lors de l'empoisonnement par gaz porté, couche qui n'existe pas, à recouvrement inférieur à 1, lors de l'empoisonnement par expansion. Ce phénomène a d'ailleurs été mis en évidence par les études cinétiques de fixation de l'hydrogène sulfuré sur des surfaces occupées par différents gaz préadsorbés (voir chapitre II). La constante de vitesse de passage des molécules

d'hydrogène sulfuré à travers cette couche d'hydrogène est alors responsable de la constante de vitesse globale de fixation du poison. Après traversée de la couche adsorbée, la molécule de poison réagit à la surface, empoisonnée ou non, et la proportion entre la quantité de poison réellement empoisonnant et la quantité totale de poison fixée vaut 1 — θ . On justifie ainsi, à postériori, l'hypothèse faite en écrivant l'équation (IV - 15).

A partir de ces conclusions, on peut proposer, pour les deux modes d'empoisonnement, les schémas suivants :

Empoisonnement par gaz porté	Empoisonnement par expansion
— diffusion dans la couche laminaire entourant le granule,	
— diffusion dans la porosité du granule (régime de Knudsen),	— diffusion dans la porosité du granule (régime de Knudsen),
— fixation de la molécule à la surface de l'ensemble catalyseur - hydrogène adsorbé,	— fixation de la molécule de poison sur la surface,
— traversée de la couche adsorbée à la surface (phase déterminante),	
— réaction à la surface.	— réaction à la surface (phase déterminante).

L'empoisonnement par gaz porté est, industriellement, le plus répandu, lorsqu'on utilise des catalyseurs poreux de grande surface et de fine porosité. Ce mode d'empoisonnement, il convient de le signaler, est moins désavantageux, du point de vue temps d'utilisation d'un catalyseur, que l'empoisonnement qualifié « d'idéal » auquel on aurait pu s'attendre avec une surface d'activité catalytique homogène.

CONCLUSION

Une analyse approfondie de la méthode expérimentale de mesure d'activité d'un catalyseur d'hydrogénation (nickel sur silice) par hydrogénation de benzène en cyclohexane, nous a permis d'éliminer un certain nombre d'erreurs, telles que l'effet de dissolution du benzène dans les graisses des robinets ou de traces d'air dissoutes dans le benzène.

L'étude des phénomènes chimiques et physiques (diffusion, conductivité) a abouti à préciser les relations qui interviennent et les conditions expérimentales à respecter pour obtenir une valeur de la vitesse de réaction qui ait un sens. La méthode de mesure ainsi mise au point, a mis en évidence un phénomène qui paraît avoir été ignoré jusqu'alors : l'existence d'une différence entre la température du gaz et celle du catalyseur. Cette différence de température a été établie par deux méthodes différentes. Cette différence ne pouvant pas être expliquée par les effets de conductivité dans la masse du granule, ou dans le film hydrodynamique, nous l'avons attribuée à une surchauffe des cristallites par rapport à la masse du granule. A partir de la valeur de cette surchauffe, on a pu calculer une valeur de l'énergie d'activation de la réaction, valeur de l'ordre de $7\,500 \pm 1\,000$ calories par mole, nettement inférieure à toutes celles qu'on peut trouver dans la littérature. Le calcul des vitesses de réaction nous donne un chiffre en très bon accord avec ceux obtenus, par d'autres auteurs, sur films. De même, les valeurs des énergies apparentes d'activation, obtenues par ces auteurs sur films, sont très voisines de celles obtenues par nous sur des poudres. Il est ainsi permis de supposer une identité entre la nature des surfaces catalytiques présentes dans les deux cas.

L'étude de l'empoisonnement du catalyseur a montré que l'évolution de son activité, en fonction de la quantité de poison, est différente selon la technique d'empoisonnement employée.

Par empoisonnement d'une surface dégazée, conservée sous vide, par de l'hydrogène sulfuré pur, l'activité diminue de façon sensiblement linéaire, en fonction de la quantité de poison, jusqu'à fixation d'un volume déterminé de poison. Cependant, on a pu montrer qu'au-delà de ce volume dit « critique », on peut encore fixer du soufre. La vitesse de fixation, élevée pour une surface non empoisonnée, est beaucoup plus faible lorsque cette surface est sulfurée.

Dans l'empoisonnement par de l'hydrogène sulfuré porté par un courant d'hydrogène, à la pression atmosphérique, la vitesse apparente d'empoisonnement décroît en fonction de l'empoisonnement.

Nous avons interprété ces deux formes de courbes en montrant que l'hydrogène sulfuré qui se fixe sur le catalyseur peut se fixer sur des sites vierges de la surface et, dans ce cas, être empoisonnant, ou se fixer sur des sites déjà sulfurés et ne pas être empoisonnant. La première forme de courbes d'empoisonnement correspond à une fixation de l'hydrogène sulfuré telle que le rapport entre la fraction empoisonnante et la fraction non empoisonnante est réglé par les constantes de vitesse de fixation empoisonnante et non empoisonnante.

En revanche, dans l'autre type d'empoisonnement, on a pu mettre en évidence l'influence d'une couche d'hydrogène, adsorbé à la surface, que SH_2 doit traverser avant d'atteindre le métal. La constante de vitesse de ce phénomène détermine la vitesse globale de fixation. La mise en équation de cette hypothèse conduit à une relation qui est correctement vérifiée par l'expérience et permet l'évaluation de la constante globale de vitesse de fixation. Sa valeur montre que les phénomènes de diffusion sont négligeables et que le stade qui limite la vitesse globale d'empoisonnement correspond au passage de l'hydrogène sulfuré à travers la couche d'hydrogène adsorbé. Cette interprétation ne nécessite pas l'hypothèse de centres actifs, ni celle de l'influence de la structure des granules sur les particularités de l'empoisonnement.

Enfin, compte tenu du volume « critique », on a pu donner une idée de la surface du catalyseur et du rayon moyen des cristallites de métal supposés sphériques.

L'étude de la réaction de mesure de l'activité de notre catalyseur d'hydrogénation nous a permis d'obtenir des résultats intéressants quant à cette réaction et au comportement du catalyseur lui-même. D'autre part, nous avons montré qu'avec un même catalyseur, on a pu obtenir des courbes d'évolution d'activité catalytique d'aspects très différents et qui paraissaient jusqu'ici contradictoires. Enfin, sans supposer une surface hétérogène du point de vue de l'activité, on a pu interpréter ces courbes, à l'aide de considérations d'ordre cinétique.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) SCHWAB G.M. — *Proc. Inter. Symp. React. Sol.*, Gothenburg, 1952, p. 515.
- (2) MAXTED E.B. et EVANS H.C. — *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 603.
- (3) SCHWAB G.M. et BRENNER W. — *Z. f. Phys. Chemie*, **B 24**, 1934, p. 393.
- (4) SCHWAB G.M. et PHOTADIES D. — *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1944, **77**, p. 296.
- (5) CONSTABLE F.H. — *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, 1925, **22**, p. 718.
- (6) WHEELER A. — *Catalysis*, tome II, p. 105, Reinhold Publishing Corp., 1955.
- (7) SCHWAB G.M. et WALDSCHMIDT M. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, p. 461.
- (8) BOND G.C. — *Catalysis by Metals*, p. 125, Academic Press. London, New-York, 1962.
- (9) LE GOFF P. — *Thèse*, Nancy, 1955.
- (10) LEVENSPIEL O. — *Chemical Reactions Engineering*. John Wiley and Sons Inc., New-York, London, 1962.
- (11) MAXTED E.B. et MORRISH R.W.D. — *J. Chem. Soc.*, 1940, p. 252.
- (12) MAXTED E.B. et MARSDEN A. — *J. Chem. Soc.*, 1940, p. 469.
- (13) MAXTED E.B. — *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 763.
- (14) MAXTED E.B. et MOON K.L. — *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 2171.
- (15) MAXTED E.B. et BIGGS M.S. — *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 3844.
- (16) MAXTED E.B. et ALI S.I. — *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 4137.
- (17) MAXTED E.B., MOON K.L. et OVERGAGE. — *Disc. Farad. Soc.*, 1950, **8**, p. 135.
- (18) SCHWAB G.M. et RUDOLF L. — *Z. f. physik. Chem.*, **B 12**, 1931, p. 427.
- (19) EMMETT P.H. et SKAU N. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1943, **65**, p. 1029.
- (20) ALCHUDZ'HAN A.A. et KRISTOTOURIAN E.T. — *Izvest. Akad. Nauk. Armianskoï S.S.R.*, 1947, **10**, n° 5, p. 333.

- (21) RUBINSTEIN A.M., MINACHEV K.M. et SHUIKIN N.I. — *Dokl. Akad. Nauk S.S.R.*, 1948, **62**, n° 4, p. 497.
- (22) LIHL F., WAGNER H. et ZEMSCH P. — *Z. Elektrochem.*, 1952, **56**, p. 612.
- (23) LIHL F. et ZEMSCH P. — *Z. Elektrochem.*, 1953, **57**, p. 58.
- (24) SHUIKIN N.I., MINACHEV K.M. et FEOFANOVA L.M. — *Izvest. Akad. Nauk. S.S.R. Otdel Khim. Nauk.*, 1953, p. 96.
- (25) LJUBARSKIJ G.D., AVDEDA L.B. et KUL'KOVA N.V. — *Kinet. i Kataliz S.S.R.*, 1962, **3**, n° 1, p. 123.
- (26) MAXTED E.B. — *Adv. in Catalysis*, tome III, p. 64, Acad. Press. Inc. Publishers, New-York.
- (27) WENCKE K. et WOOTCKE F. — *Z. anorg. allg. Chem.*, 1962, **317**, p. 314.
- (28) WANQUIER J.P. et JUNGERS J.C. — *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 1280.
- (29) HILL F. et SELWOOD P.W. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, p. 2522.
- (30) RIENACKER et UNGERS S. — *Z. für anorg allg. Chem.*, 1953, **274**, p. 47.
- (31) MISCHENKO K.P. et POLTORATSKIJ G.M. — *Zh. prikl. khim.*, 1962, **35**, p. 1638.
- (32) HALL W.K. et EMMETT P.H. — *J. Phys. Chem.*, 1958, **62**, p. 816.
- (33) MOTARD. — *J. of Appl. Chem.*, 1957, **7**, n° 1, p. 1.
- (34) SELWOOD P.W. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1961, p. 1033.
- (35) COUSSEMANT F. et JUNGERS J.C. — *J. Chim. Phys.*, 1950, n° 2, p. 139.
- (36) JUNGERS J.C., BALACEANU J.C., COUSSEMANT F., ESCHARD F., GIRARD A., HELLIN M., LEPRINCE P., LIMIDO G.E. — *Cinétique Chimique Appliquée*, Soc. des Ed. Technip, 2, rue de Lübeck, Paris (16^e), 1958. p. 92.
- (37) HERBO C. et HAUCHARD V. — *Bull. Soc. Chim. Belges*, 1943, **52**, p. 135.
- (38) BOND G.C. — *Cat. by Metals*, p. 315.
- (39) ROSS R.A. et WALSH B.G. — *J. of Appl. Chem.*, 1961, **11**, n° 12, p. 469.
- (40) NICOLAI J., MARTIN R. et JUNGERS J.C. — *Bull. Soc. Chim. Belges*, 1948, **57**, p. 555.
- (41) GERMAIN J.E., MAUREL R., BOURGEOIS Y. et SINN R. — *J. Chim. Phys.*, 1963, **60**, n° 10, p. 1219.
- (42) MULLER J.C. et GIBERT R. — *Bull. Soc. Chim. de Fr.*, 1963, p. 80.
- (43) SELWOOD P.W. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, p. 1463.
- (44) GREENHALGH R.K. et POLANYI M. — *Trans. Farad. Soc.*, 1939, **35**, p. 520.

- (45) LJUBARSKIJ G.D. — *Actes du II^e Congrès International de Catalyse*, Paris, 1960, éd. Technip., p. 1242.
 - (46) HARTOG F., TEBBEN J.H. et ZWIETERING P. — *Actes du II^e Congrès International de Catalyse*, Paris, 1960, éd. Technip., p. 1219.
 - (47) BEECK O. et RITCHIE A.W. — *Disc. Farad. Soc.*, 1950, **8**, p. 159.
 - (48) MADDEN W.D. et KEMBALL C. — *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 304.
 - (49) GIBERT R. — *Génie Chimique*, tome I, p. 171, Eyrolles, Paris, 1960.
 - (50) HOUGEN et WATSON. — *Chemical Process Principles*, tome III, *Kinetics and Catalysis*. J. Wiley and Sons, New-York ; Chapman and Hall Limited, London, 1947.
 - (51) ROSSINI F.D. et autres. — *Selected values of physical and thermodynamical properties of hydrocarbons and related compounds*. Carnegie Press., 1953.
 - (52) KIRKPATRICK W.Y. — *Adv. in Catalysis*, tome III, 1954, p. 129.
 - (53) MORRIS et SELWOOD. — *J. of Amer Chem. Soc.*, 1943, **65**, p. 2245.
 - (54) FLAHANT J. — *Ann. Chimie*, 1952, **7**, p. 632.
 - (55) ROSSINI F.D., WAGMANN D.D., EVANS M.H., LEVINE S., JAFFE I. — *Select. Values of Chem. Thermodynamical Properties*, 1952, Circular N. B. S., n° 500, 1268 pages.
 - (56) SELWOOD P.W. — *Adsorption and Collective Paramagnetism*. Acad. Press, New-York, London, 1962, p. 69.
 - (57) DEN BESTEN et SELWOOD P.W. — *J. of Catalysis*, 1962, p. 93.
 - (58) MARTIN G. — *Thèse*, Nancy, à paraître.
 - (59) KEMBALL C. — *Actes du II^e Congrès International de Catalyse*, Paris, 1960, Technip., Paris, p. 1811.
 - (60) DEN BESTEN et SELWOOD P.W. — *J. of Catalysis*, 1962, **1**, p. 93.
 - (61) MARTIN G. — *C. R. Acad. Sciences*, 1963, tome 256, p. 4889.
 - (62) PLEINEVAUX C. — *Table des Fonctions intégrales exponentielles*. Communauté Européenne de l'Energie Atomique (EURATOM), Centre Commun de Recherches Nucléaires. Etablissements d'Ispira, Italie, 1962.
 - (63) PEASE R.N. et PURDUN R.B. — *J. of Amer. Chem. Soc.*, 1925, **47**, p. 1435.
 - (64) JULIARD A. et HERBO C. — *Bull. Soc. Chim. Belges*, 1938, **47**, p. 717.
-

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
CHAPITRE I. — <i>Mesure de l'activité du catalyseur.</i>	
I. — Principe de la mesure	7
II. — Préparation du catalyseur	15
III. — Allure des courbes obtenues	19
CHAPITRE II. — <i>Empoisonnement des catalyseurs.</i>	
I. — Préparation de l'hydrogène sulfuré	31
II. — Méthodes d'empoisonnement	32
III. — Résultats expérimentaux	34
CHAPITRE III. — <i>Etude de la fixation de l'hydrogène sulfuré sur le catalyseur.</i>	
I. — Méthode expérimentale	39
II. — Résultats expérimentaux	40
III. — Influence sur la fixation de l'hydrogène sulfuré de gaz préadsorbés sur la surface ..	48
CHAPITRE IV. — <i>Essais d'interprétation des résultats.</i>	
I. — Cas de l'empoisonnement par expansion ..	55
II. — Cas de l'empoisonnement par gaz porté	59
III. — Mécanismes d'empoisonnement proposés ..	64
CONCLUSION	67
BIBLIOGRAPHIE	71
TABLE DES MATIÈRES	75

DEUXIEME THESE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Résonance Magnétique Nucléaire **Couplage Spin - Spin**

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 23 décembre 1963.

Pour le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. AUBRY.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 24 décembre 1963.

*Le Recteur de l'Académie de Nancy,
Président du Conseil de l'Université,*

P. IMBS.

SOCIÉTÉ
D'IMPRESSIONS
TYPOGRAPHIQUES
2, rue René-d'Anjou
Tél. 24.37.52 - NANCY
